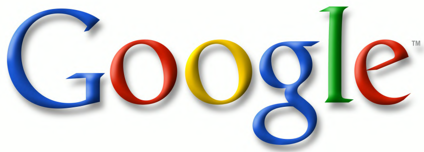
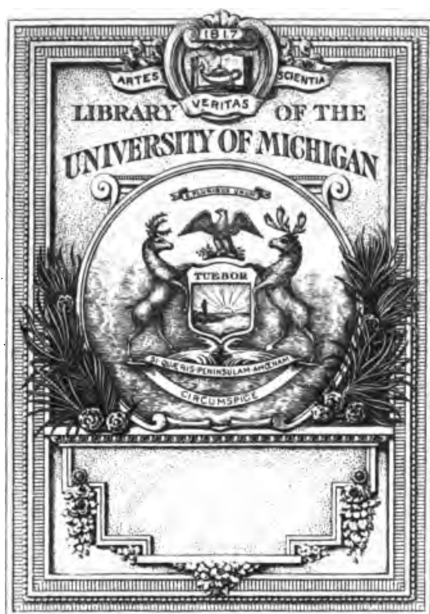



1817
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE

PAR

M. J. MALAGUTI

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE RENNES

DEUXIÈME PARTIE



PARIS

DEZOBRY ET E. MAGDELEINE

LIBRAIRES-ÉDITEURS

RUE DES MAÇONS-SORBONNE, 1

1853

LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE

Toutes nos éditions sont revêtues de notre griffe :

PARIS. — IMPRIMERIE J. CLAYE ET Ce, RUE SAINT-BENOIT, 7.

Malaguti, Faustino Giovita Mariano, 1802-1878

LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE

PAR

M. J. MALAGUTI

PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE RENNES.

DEUXIÈME PARTIE



PARIS

DEZOBRY ET E. MAGDELEINE

LIBRAIRES-ÉDITEURS

RUE DES MAÇONS-SORBONNE, 1.

1853

LEÇONS

ÉLÉMENTAIRES

DE CHIMIE

SECONDE PARTIE.

XXI° LEÇON.

ANALYSE IMMÉDIATE, ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

Sommaire. — Différence entre la chimie minérale et la chimie organique. Dans la première, on procède par synthèse, dans la seconde par analyse. — But de l'analyse élémentaire et de l'analyse immédiate. — Substances *organisées* et substances *organiques*. — Agents qui interviennent dans l'analyse organique immédiate. — Quatre phases de l'analyse organique élémentaire. — Dessiccation. — Pesées. — Apprêt des mélanges. — Combustion. -- Tube dessiccateur de Liebig. — Condensateur de Liebig. — Exemple des calculs qui sont nécessaires pour arriver, d'après l'analyse, à la connaissance de la composition centésimale d'une substance composée de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. — Dosage de l'azote à son état normal, et sous forme d'ammoniaque. — Aperçu de la manière dont on passe de la composition centésimale à la détermination de la formule.

Messieurs,

La *chimie organique* a pour objet l'étude des substances qui existent dans les êtres organisés, ou qui en dérivent. Les phénomènes chimiques, dont elle s'occupe, s'accomplissent d'après les lois que nous avons appris à connaître, en étudiant la *chimie minérale*. La différence qui existe entre ces deux parties de la science, se rapporte à la méthode que l'on doit suivre pour étudier les phénomènes.

On procède par *synthèse* dans la chimie minérale, et par *analyse* dans la chimie organique. Dans le premier cas, tout vous étant inconnu, vous commencez par des corps *indécomposables* que vous ne pouvez étudier qu'en les combinant avec d'autres corps; vous passez ainsi du simple au composé : dans le second cas, vous avez toujours à étudier des corps complexes, dont vous ne pouvez connaître la nature qu'en les décomposant.

Ainsi, par exemple, on n'étudie l'acide sulfurique que lorsqu'on

connaît les propriétés du soufre et de l'oxygène; on ne s'occupe du sulfate de potasse que lorsqu'on sait ce que c'est qu'un sel, l'acide sulfurique et la potasse. En chimie organique, les corps qu'on examine sont tous *composés;* les moins complexes renferment deux éléments : si l'on ne connaît pas la nature de ces éléments, comment interprétera-t-on les métamorphoses des substances dont ils font partie?

Forcés d'adopter désormais une méthode opposée à celle que nous avons suivie jusqu'à présent, forcés de procéder analytiquement, nous commencerons par nous familiariser avec les moyens d'analyse; ils ne sont pas si compliqués qu'on pourrait le croire. Les corps dont nous nous occuperons ne se composent essentiellement que de 3 à 4 éléments : le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Parmi les *produits naturels*, plusieurs contiennent du soufre et du phosphore; parmi les *produits artificiels*, beaucoup renferment du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, des métaux, et même de l'arsenic ; mais, à part ces exceptions, la plus grande partie des substances provenant de la matière vivante, ne renferment que 4 éléments. Comme ils nous sont connus autant par eux-mêmes que par leurs principales combinaisons, la solution du problème de l'analyse ne sera pas très-difficile à trouver. Ce n'est pas que l'analyse organique, considérée à un point de vue général, ne présente des difficultés; mais lorsqu'on se borne, ainsi que nous voulons le faire, à la détermination des 4 principaux éléments, on peut surmonter ces difficultés sans beaucoup de peine, car les procédés sont fixés définitivement, et, de plus, ils sont très-simples.

L'analyse qui conduit à la connaissance directe des éléments d'un corps, s'appelle *analyse élémentaire ou ultime;* on ne l'applique qu'aux substances très-pures et bien caractérisées, jamais à des mélanges. Or, les êtres organisés ne sont que des agrégats de corps différents, qui, sous un certain rapport, peuvent être comparés à des roches. De même qu'il faut soumettre ces dernières à des opérations particulières pour en extraire les *espèces* qu'elles renferment, de même on doit soumettre à un traitement spécial les matières organisées, pour en extraire les *principes immédiats* dont elles sont formées. Ce traitement, ou, si l'on veut, cette sorte particulière d'analyse, est appelée *analyse immédiate*. Elle s'applique aux corps organisés et à toute sorte de mélanges dont elle sépare et isole les différents principes, sans déterminer leurs éléments ultimes.

Nous devons donc nous occuper de deux sortes d'analyse : l'*immédiate* et l'*élémentaire*. La première, répétons-le encore, est

réservée à des mélanges ou à des agrégats naturels de différentes espèces de substances; la seconde est réservée aux matières bien pures, et douées d'une individualité parfaitement définie. Ces matières portent le nom de *substances organisées*, lorsqu'elles ont fait partie constitutive d'un organe végétal ou animal, et sont toujours insolubles et jamais cristallisées. Le nom de *substance organique* est réservé, au contraire, aux matières qui, tout en ayant fait partie d'une plante ou d'un animal, n'ont jamais constitué un organe quelconque : elles peuvent affecter une forme géométrique; plusieurs d'entre elles peuvent être préparées artificiellement; et, sans la connaissance de leur origine ou de leur dérivation, elles pourraient être confondues avec les substances minérales proprement dites. On appelle même *organiques* certaines substances formées artificiellement de toute pièce, avec des éléments qui ne proviennent pas de la nature vivante. On les appelle ainsi, soit parce qu'on en trouve d'identiques dans l'organisme, soit parce que leur constitution, la mobilité de leurs éléments, leurs faciles métamorphoses, les rendent tout à fait semblables aux produits que l'on tire de la matière organisée.

Avant d'aller plus loin, je veux, par quelques exemples, vous faire bien saisir le sens de ces différentes qualifications.

Une amande est un corps formé par la réunion de plusieurs principes immédiats : l'huile qu'on en extrait est un principe immédiat organique ; les cellules où se trouve l'huile, et qui restent dans le marc, sont un principe immédiat organisé.

Un citron renferme une multitude d'utricules remplies d'une dissolution d'acide citrique : cet acide est un principe immédiat organique; l'utricule qui le renferme est un principe immédiat organisé. L'huile de l'amande, l'acide du citron, sont encore des mélanges, ce qui n'empêche pas de saisir la différence entre un principe organisé et un principe organique. Le *principe organisé* a vécu, et par cela même vous associez à l'idée de son existence présente ou passée, l'idée de fonction, d'activité, même de mouvement. Vous ne pouvez pas appliquer les mêmes notions à un *principe organique :* il est passif, il n'a jamais eu de vie; il peut prendre part, sans doute, à des phénomènes vitaux, mais toujours comme un agent qui n'obéit qu'aux forces chimiques, ainsi que tous les autres agents de la nature minérale. Le *sucre* est une substance organique; une *fibre textile*, débarrassée de toutes les impuretés, est une substance organisée. La *cholestérine*, sorte de corps gras que l'on trouve principalement dans le foie, est une substance organique, mais le *tissu cellulaire du foie* est une substance organisée. Le *cyanogène*, que vous connaissez, et tous ses dérivés, sont

considérés par bien des chimistes comme des produits organiques, non parce qu'on pourrait les tirer de la matière organisée, mais à cause de la mobilité de leurs éléments et de la facilité avec laquelle ils se transforment.

Nous n'avons pas l'intention d'entrer dans de longs détails sur l'*analyse immédiate*. Bien que les procédés qui s'y rattachent soient peu nombreux, néanmoins, devant être quelque peu modifiés pour chaque cas particulier, ils ne peuvent vous devenir familiers que par suite d'une longue expérience et d'une pratique bien dirigée. Je me borne donc à vous dire que c'est le plus souvent par l'emploi des dissolvants neutres, basiques ou acides, que l'on parvient à séparer les différentes espèces les unes des autres : quelquefois on fait intervenir la chaleur, quelquefois des moyens mécaniques, tels que le triage, la décantation, la pression, etc.

Ainsi, les espèces organisées, n'étant pas solubles dans les dissolvants neutres, c'est par cette sorte de réactif qu'on parviendra à les séparer des espèces organiques : on devra ensuite séparer et isoler chaque espèce.

Les dissolvants neutres les plus employés sont l'eau, l'alcool, l'éther, l'esprit de bois (espèce d'alcool). Leur faculté dissolvante change avec la température, et, pour quelques-uns, avec le degré de concentration. Ainsi, une fois que l'on se sera assuré que ces agents n'altèrent point les substances avec lesquelles on les met en contact, on les emploiera avec discernement, pour profiter des facultés qu'ils acquièrent transitoirement.

Supposez que vous ayez trois matières mêlées ensemble, l'une insoluble dans l'alcool absolu, l'autre soluble seulement à chaud, la dernière soluble même à froid. Pour les séparer, vous les soumettrez à l'action de l'alcool absolu bouillant, qui en dissoudra deux, dont l'une se déposera par le refroidissement. Il ne faut pas croire qu'un premier traitement, quoique bien choisi, donne lieu à des séparations nettes : pour le cas que nous avons pris pour exemple, il est certain que la matière insoluble a retenu de petites quantités des deux autres; et celle qui s'est déposée, par suite du refroidissement de la masse, a entraîné un peu de la matière restée dissoute, de même que cette dernière a retenu en dissolution une certaine portion de la substance qui s'est déposée. La première ne sera donc véritablement pure qu'après avoir subi successivement plusieurs traitements alcooliques ; la seconde ne sera pure qu'après avoir subi plusieurs cristallisations ; la troisième ne le deviendra à son tour qu'après avoir été séparée de l'alcool, soit par évaporation, soit par distillation, puis reprise de nouveau à froid, par le même dissolvant.

Par cet exemple, qui n'est pas l'un des plus compliqués, vous voyez déjà que de précautions sont nécessaires pour faire une analyse immédiate, et pour extraire d'un mélange une ou plusieurs substances très-pures.

Quelquefois, les matières constituant les mélanges, sont volatiles à différents degrés de température : on les sépare alors par distillation, en ayant soin de fractionner les produits et de bien diriger la chaleur. Bien que l'on introduise souvent le réservoir d'un thermomètre dans l'intérieur de la cornue (qui, dans ce cas, serait tubulée), et que l'on suive ainsi, d'une manière plus exacte, la température du liquide que l'on distille, néanmoins on expose rarement la cornue au feu nu : on la plonge ou dans l'eau, ou dans une dissolution saline, ou dans l'huile, ou dans la cire fondue, ou dans un alliage fusible ; un thermomètre doit se trouver alors dans le bain que l'on chauffe avec précaution. Ici, comme ailleurs, les premières séparations ne sont jamais nettes. Quand même les différents liquides, que l'on veut isoler, auraient des points d'ébullition très-éloignés, chaque produit retiendrait toujours une certaine portion des autres liquides avec lesquels il était mêlé. Par conséquent, il faudra soumettre chaque produit particulier à de nouvelles distillations, mettre à part les premières et les dernières portions qui distillent, et ne s'arrêter que lorsque l'on trouve à la matière, que l'on cherche, tous les caractères réunis de la plus grande pureté. Pour le cas spécial des liquides volatiles, les deux principaux caractères sont la densité et le point d'ébullition.

Lorsqu'il s'agit d'isoler des principes immédiats acides ou basiques qui ne peuvent être enlevés directement par les dissolvants ordinaires, on les fait passer à l'état de sel : c'est sous cette forme qu'on les sépare ; plus tard on décomposera le sel, et le principe immédiat acide ou basique deviendra libre. Quelquefois on fait usage d'alcalis ou d'acides, non pour salifier directement, mais pour décomposer des combinaisons salines dans lesquelles les espèces que l'on veut isoler sont naturellement engagées. Ainsi, les corps que l'on appelle les *alcaloïdes* ou *bases organiques* se trouvent souvent à l'état de sels dans les plantes, et bien des acides naturels sont aussi combinés avec des bases.

Dans tous les cas, il faut être assuré d'avance, que les dissolvants dont on se servira, ne dénatureront pas les corps que l'on voudra isoler.

Je ne m'arrêterai pas davantage sur un pareil sujet : d'abord j'aurais trop à dire, si je voulais vous faire connaître tous les cas qui peuvent se présenter ; ensuite, quelle que soit la lucidité des

préceptes, leur application ne sera heureuse qu'à la suite d'initiations pratiques, ou, si vous voulez, d'une espèce d'apprentissage que l'on ne peut faire que dans les laboratoires et sous une bonne direction.

J'arrive donc à l'analyse élémentaire. Je vous ai déjà dit, que le problème que nous nous proposons de résoudre, est celui de la détermination du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote.

On peut dire que le principe d'après lequel on se dirige, pour analyser une substance organique, est le même que celui que l'on suit, pour analyser une substance minérale. En effet, il est rare que l'on dose sous sa forme naturelle, un élément faisant partie d'une combinaison minérale quelconque. D'ordinaire, on fait entrer cet élément dans une nouvelle combinaison connue, et de la quantité de celle-ci, on déduit celle de l'élément que l'on veut connaître. Ainsi, le soufre est dosé à l'état de sulfate de barite; le chlore, à l'état de chlorure d'argent; la potasse à l'état de sulfate ou bien de chlorure double de potassium et de platine, etc., etc., etc.

Or, dans l'analyse des substances organiques ou organisées, on dose le carbone sous forme d'acide carbonique; l'hydrogène sous forme d'eau; l'azote, à l'état d'ammoniaque; toutefois, ce dernier élément est dosé, pour quelques cas particuliers, sous forme de gaz, c'est-à-dire, à son état naturel : enfin, l'oxygène est dosé par différence. Cette dernière particularité rend l'analyse organique bien inférieure à l'analyse minérale, en ce sens que la première ne peut jamais être aussi complète que la seconde; aussi une analyse organique exige-t-elle de grands soins, et des précautions extraordinaires. On conçoit que les erreurs commises dans les déterminations successives de trois éléments, s'accumulant sur celle du quatrième, admise par différence, la quantité de ce dernier puisse être représentée par un chiffre très-éloigné de la vérité. Dès lors, quoique l'analyse ne fût pas très-défectueuse pour le carbone, l'hydrogène et l'azote comparés entre eux, elle le deviendrait, lorsqu'on fixerait leurs rapports avec l'oxygène.

Un exemple va mieux expliquer ma pensée: supposez qu'après avoir pesé la matière à analyser, on en ait perdu une certaine quantité; ou bien encore admettez que la pesée ait été mal faite; comme la cause d'erreur sera la même pour chaque dosage direct, les rapports réciproques des principes dosés ne changeront point; mais l'oxygène que l'on dosera par différence, augmentera d'autant que l'on aura perdu de matière; ou bien il variera suivant le sens de l'erreur que l'on aura commise en pesant. L'analyse sera

donc défectueuse. Supposez maintenant que la matière à analyser ait été mal desséchée ; dans ce cas, toutes les données de l'analyse sont fausses, car tous les dosages seront faibles, excepté celui de l'hydrogène qui sera trop fort.

Il est donc indispensable que les matières que l'on veut analyser soient très-pures, soigneusement pesées et bien desséchées ; ou du moins il faudra que l'on sache quel est leur degré d'humidité, pour que l'on en tienne compte dans les calculs ultérieurs : il est nécessaire que la combustion soit complète.

La partie pratique de l'analyse présente donc 4 phases

La dessiccation.

Les pesages.

L'apprêt des mélanges.

La combustion.

Il nous est impossible de parler de chacune de ces phases, pour chaque cas qui pourrait se présenter ; d'ailleurs, les procédés varient selon l'état de la substance que l'on veut analyser. Ne voulant donner qu'une idée générale de la marche de l'opération, nous ne considérerons que le cas le plus ordinaire, celui qui présente une matière solide.

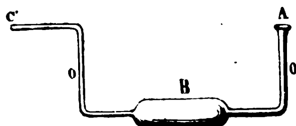


Fig. 84.

La dessiccation des substances solides, s'effectue dans un tube, qui porte le nom de *tube dessiccateur* (fig. 84).

On fait arriver la matière en B, en l'introduisant par A. On

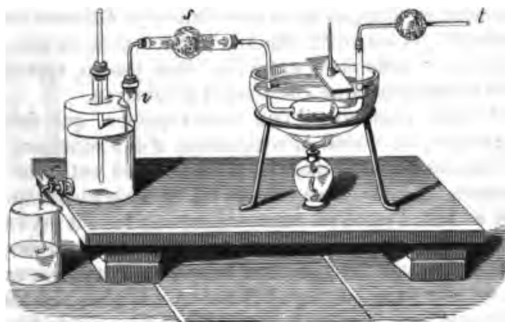


Fig. 85.

adapte l'extrémité C à un petit tube rempli de chlorure de calcium, et qui communique avec un appareil d'écoulement. On bouche

l'extrémité A avec un bouchon portant dans son axe un tube recourbé rempli lui-même de chlorure de calcium ou de pierre ponce humectée d'acide sulfurique. Le *dessiccateur* est plongé ensuite jusqu'à la hauteur *o o*, dans un bain dont la nature varie suivant la température que l'on veut atteindre : le bain repose sur un fourneau, ou bien est suspendu de manière à pouvoir être chauffé par une lampe à esprit-de-vin. Un thermomètre plonge dans le bain même, et en indique la température. Voici la disposition générale de l'appareil (fig. 85).

Lorsque le bain est assez chaud, on ouvre le robinet *r*, et l'écoulement de l'eau commence : un courant d'air s'établit de *t* en *v*, il balaie l'intérieur du tube dessiccateur, et emporte la vapeur aqueuse que la matière dégage. Si cette matière est altérable par l'air, on adapte à l'extrémité *t* un appareil, qui dégage de l'acide carbonique ou de l'hydrogène, l'on supprime le flacon d'écoulement, et le tube *s* qui lui est annexé.

Pour dessécher certaines substances, il suffit de les exposer dans le vide ; d'autres dans une atmosphère confinée sur de l'acide sulfurique ; d'autres enfin dans une petite étuve : en un mot, l'appareil que nous venons de décrire sommairement, sert dans la plus grande partie des cas, mais il ne peut pas être d'un usage exclusif.

Comme il est fort important que la matière sèche n'absorbe point d'humidité, pendant la pesée, on s'arrange de manière à la faire entrer dans le mélange comburant, dès sa sortie du *tube dessiccateur ;* à cet effet, on enlève ce dernier du bain, on l'essuie, l'on dégage ses deux extrémités qu'on bouche immédiatement avec des bouchons en liége, et on le pèse dans une *balance de précision ;* ensuite, on fait sortir par A la matière, puis on pèse le tube de nouveau : la différence entre les deux pesées, représente le poids de la substance que l'on soumet à l'analyse.

Avant d'aller plus loin, il faut nous rappeler, que dans l'analyse organique, on déduit la composition d'une substance d'après la quantité des produits dans lesquels on a fait entrer chacun de ses éléments : le carbone est transformé en acide carbonique, l'hydrogène en eau, l'azote en ammoniaque, ou bien il est ramené à son état naturel. On accomplit ces transformations au moyen des substances non volatiles, pouvant fournir de l'oxygène, sans rien perdre de leur fixité : les plus riches en oxygène, et les moins volumineuses sont les plus convenables ; telles sont le bioxyde de cuivre (CuO), et le chromate de plomb (PbO, CrO^3). Ces composés se réduisent facilement, lorsque exposés à une haute température, ils se trouvent en contact avec des substances carbonées

et hydrogénées. En effet, si nous chauffons un tube contenant un mélange intime de sucre et de bioxyde de cuivre bien sec, il nous sera facile de constater qu'il s'en dégage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique. Les matières comburantes ou oxydantes, dont nous parlons, céderont aussi de l'oxygène à l'azote, et le transformeront en bioxyde; mais comme on ne pourrait le doser sous cette forme, on fait intervenir l'action du cuivre. Ce métal, porté au rouge sombre, a la faculté de décomposer le bioxyde d'azote, d'en fixer l'oxygène, et de rendre libre l'autre élément.

Ainsi une substance organique quaternaire, chauffée avec du bioxyde de cuivre ou du chromate de plomb, se transforme en eau, en acide carbonique et en bioxyde d'azote : mais si tous ces produits passent ensuite sur du cuivre incandescent, le dernier seul se décompose et abandonne au métal son oxygène, tandis que son azote passe à l'état gazeux.

Cependant, on ne dose dans la même opération que le carbone et l'hydrogène : l'azote exige une expérience à part. Voyons d'abord de quelle manière on recueille l'acide carbonique et l'eau.

Supposez qu'un mélange de vapeur aqueuse et de gaz acide carbonique, sorte d'un appareil quelconque, tube, cornue, matras, etc., etc.. si à l'aide d'un bon bouchon, vous adaptiez à l'ouverture par où se dégage le mélange gazeux, un tube, renfermant du chlorure de calcium, et suivi d'un autre tube rempli de fragments de potasse, il est évident que le premier arrêtera la vapeur aqueuse; le second, arrêtera le gaz acide carbonique : l'augmentation de poids, éprouvée par chaque tube, représentera la quantité de produit qu'il aura arrêté au passage.

Pour le cas particulier d'une analyse organique, voici la forme du tube destiné à arrêter l'eau (fig. 86). Il est courbé en U et rempli de chlorure de calcium poreux : dans chacune de ses extrémités est engagé un autre tube courbé à angle droit, et d'un plus petit diamètre.

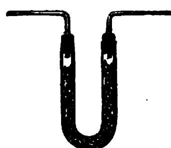


Fig. 86.

Le tube qui doit arrêter l'acide carbonique, et qui est connu sous le nom de *condensateur de Liebig*, a la forme indiquée par cette figure (fig. 87). Il doit contenir une dissolution de potasse caustique, ayant une densité de 1,27.

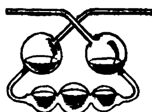


Fig. 87.

Le liquide aura un volume tel, qu'aspiré par une des extrémités de l'appareil tenu horizontalement, il montera assez pour occuper à peu près le tiers d'une des grandes boules. Ces deux appareils seront pesés séparément, dans une balance de précision.

Arrivons à la 3e phase.

Pour faire le mélange des matières, il est indispensable de prendre une précaution, d'où dépend, pour ainsi dire, la bonne réussite de l'analyse. Il est nécessaire que les substances qui doivent fournir l'oxygène à la matière que l'on veut analyser, soient bien sèches, car leur humidité s'ajoutant en définitive à l'eau provenant de la combustion de l'hydrogène, le dosage de cet élément deviendrait fautif.

De tous les composés comburants, qui entrent dans les mélanges, le bioxyde de cuivre est celui qui peut fournir le plus d'humidité : cet oxyde, lorsqu'il n'a pas été fortement calciné, condense beaucoup de vapeur aqueuse atmosphérique ; en d'autres termes, il est très-hygroscopique. Le chromate de plomb, une fois fondu, absorbe moins l'humidité, et sous ce rapport, il mérite la préférence. Dans tous les cas, il faut que ces matières soient chauffées au rouge, quelque temps avant d'être employées, et elles ne doivent pas encore être refroidies quand on s'en servira.

Voici comment on procède, dans l'hypothèse que la substance que l'on veut analyser ne soit pas azotée et ne contienne que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. On choisit un tube en verre peu fusible, de 55 à 56 centimètres de longueur, et environ de 15 millimètres de diamètre intérieur. Nous l'appellerons *tube à combustion*. Une de ses extrémités doit être fermée à la lampe. On y introduit un peu d'oxyde de cuivre chaud, on le bouche, et on le tourne plusieurs fois pour que toute la poussière adhérente à ses parois intérieures, soit entraînée. On fait sortir l'oxyde, puis on introduit un mélange formé de chlorate de potasse, et de 5 parties de planures de cuivre grillé : son volume formera à peu près une colonne de 6 à 8 centimètres. A ce mélange on fait succéder de l'oxyde de cuivre, de manière à former une seconde colonne de 4 à 5 centimètres. Alors, on fait tomber dans un mortier métallique bien sec et chaud, environ une trentaine de grammes d'oxyde de cuivre, sur lequel on verse la matière qui est contenue dans le *tube dessiccateur* déjà pesé. On fait le mélange avec soin, en se servant d'un pilon métallique très-lisse et très-propre, et on l'introduit aussitôt dans le *tube à combustion* : on rince le mortier avec de nouvel oxyde, qui entrera à son tour dans le tube. On achève, toujours avec de l'oxyde de cuivre, de remplir ce dernier jusqu'à 5 centimètres de son extrémité, puis on le bouche immédiatement avec un bon bouchon de liége, traversé dans le sens de son axe, par un des tubes à angle droit, de l'appareil à chlorure de calcium.

Lorsque l'opérateur est exercé, l'humidité que l'oxyde de

cuivre peut absorber pendant l'opération est négligeable, néanmoins, lorsque la substance à analyser est très-peu hydrogénée, cette faible quantité d'eau hygroscopique pourrait rendre inexact le dosage de l'hydrogène. Dans ce cas, dès que le tube à combustion est rempli, on le transporte dans un bain d'eau chaude, on le met en communication avec une machine pneumatique, ou bien avec une pompe à main. Par quelques coups de piston, l'humidité est enlevée avec l'air, et la masse se dessèche complétement : elle restera dans cet état, si l'air, que l'on fait pénétrer par la suite dans le tube, est lui-même desséché : dans ce but, on place, entre le tube et la machine pneumatique, une colonne de pierre ponce sulfurique.

Dès que l'on a adapté définitivement le tube à chlorure de calcium, on introduit le tube à combustion dans une espèce de chemise ou d'étui en cuivre gratté, destiné à abriter le verre du contact direct du feu. La longueur de l'enveloppe doit être égale à celle du mélange, moins le chlorate de potasse. Le tube, ainsi apprêté, est déposé sur une grille en fer en forme d'auge et qu'il dépasse environ de 4 centimètres. Une fois ces dispositions terminées, on joint, à l'aide d'un tube en caoutchouc, l'extrémité libre du *tube à chlorure* avec une des branches du *condensateur;* l'autre branche est jointe elle-même à un second tube en U renfermant des fragments de potasse, et dont vous allez, dans un instant, comprendre le rôle.

Pour aborder la quatrième et dernière phase de l'analyse, il

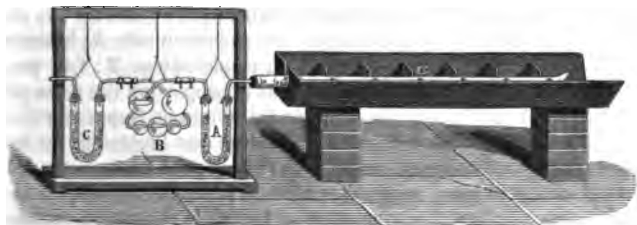


Fig. 88.

faut que nous nous représentions l'appareil complet et tout prêt à fonctionner. En voici une esquisse (fig. 88) :

On place un écran en tôle en *a*, c'est-à-dire là où commence le mélange de l'oxyde et de la matière organique. Cet écran doit être échancré de manière à enfourcher le tube. Cela fait, on met peu à peu, et successivement, des charbons rouges autour du tube,

en commençant du côté du bouchon et en descendant vers l'écran. Lorsqu'on croit que toute cette partie a atteint la température du rouge sombre, on recule graduellement l'écran et l'on continue à mettre du feu, mais avec précaution, car la matière organique commence déjà à se décomposer : or, il est nécessaire que la décomposition se fasse assez lentement et avec régularité, de sorte qu'on n'y ajoute de feu que lorsque le dégagement se ralentit beaucoup, ce qui est indiqué par les bulles qui passent à travers le liquide du condensateur B. Lorsque le dégagement des fluides élastiques cesse, bien que toute la portion du tube où se trouve la matière organique, soit entourée de charbon, on enlève l'écran et l'on continue à ajouter du feu : on atteint bientôt la partie où se trouve le chlorate de potasse; un nouveau dégagement gazeux se manifeste alors, dégagement qu'on entretient en ajoutant peu à peu de petits charbons, jusqu'à ce que l'extrémité du tube en soit enveloppée. Du moment où il ne sort plus de gaz de l'appareil, la combustion peut être considérée comme terminée.

Expliquons ce qui s'est passé: dès qu'on a chauffé, l'air de l'intérieur du tube s'est dilaté et une portion s'est dégagée par l'extrémité de l'appareil. Du moment où le feu a atteint le point *a*, la matière organique a commencé à se décomposer; ses éléments (carbone et hydrogène) sont passés à l'état d'acide carbonique et d'eau, en se combinant avec le troisième élément (oxygène), dont une partie a été empruntée à l'oxyde de cuivre. Le mélange gazeux qui sort du tube à combustion est donc formé actuellement par de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique et de l'air : la première est condensée par le chlorure de calcium du tube A; le second est absorbé par la potasse liquide du condensateur B; l'air passe outre. Plus la combustion avance, plus la proportion des deux premiers gaz augmente, et plus celle de l'air diminue. Supposons toute la matière organique brûlée : il est évident que l'intérieur du tube est rempli d'un mélange gazeux que rien ne peut faire sortir, si ce n'est un autre gaz : aussi détermine-t-on un dégagement d'oxygène, en chauffant l'extrémité où se trouve le chlorate de potasse. L'oxygène que l'on produit ainsi a un double emploi : d'abord il chasse de l'intérieur de l'appareil les derniers produits de la combustion, qui vont se condenser dans les tubes A et B; ensuite, si par hasard quelque parcelle de la matière organique avait échappé à une combustion complète, elle brûlerait sans doute, en se trouvant entourée de gaz oxygène, à une haute température.

Ainsi l'oxygène, non-seulement agit mécaniquement, en entraî-

nant les derniers restes d'acide carbonique et de vapeur d'eau en dehors du tube à combustion, mais il achève la combustion elle-même, si, par hasard, elle a été incomplète.

Vous allez maintenant comprendre l'importance du tube C. L'oxygène qui se dégage à la fin de l'opération n'est retenu par aucune des matières contenues dans ABC; il sort donc de l'appareil : pour sortir, il est forcé de traverser la dissolution de potasse du condensateur B; or, comme le gaz est sec et chaud, il doit se saturer d'humidité, de sorte qu'il entre sec par une extrémité du condensateur et sort humide par l'autre extrémité; mais autant il emportera d'humidité, autant il fera diminuer le poids de la liqueur alcaline. Si, à la suite du condensateur, il ne se trouvait pas une matière qui desséchât l'oxygène humide, il est clair qu'il y aurait une perte qui tomberait entièrement sur le dosage de l'acide carbonique. L'eau enlevée par l'oxygène au liquide du condensateur, étant saisie au passage par les fragments de potasse du tube C, on n'aura qu'à tenir compte de l'augmentation de poids de celui-ci, pour connaître avec précision, celle qu'aurait dû présenter le condensateur,

Le tube C offre encore un autre avantage. Quelle que soit l'habileté de l'opérateur, il peut arriver que, par instants, la combustion soit trop rapide; dans ce cas, quelque peu d'acide carbonique pourrait échapper à l'action absorbante de la potasse liquide : de là une perte et une cause d'erreur. Le tube C prévient l'une et l'autre, car il est difficile qu'il n'arrête pas ce qui est échappé à la potasse liquide. Le tube C est donc, pour ainsi dire, un complément du condensateur; en effet, on les pèse ordinairement ensemble, et c'est de l'augmentation de leur poids collectif que l'on déduit la quantité réelle d'acide carbonique qui s'est formée pendant la combustion.

Il s'agit maintenant de compléter l'analyse. On retire le feu de la grille, on dégage toutes les pièces, et, avant de peser les trois tubes ABC, on doit avoir le soin indispensable d'en balayer l'intérieur, en aspirant de l'air par l'extrémité libre du tube C. Cette opération a pour but d'éliminer tout l'oxygène dont ils sont remplis; ce gaz étant plus dense que l'air, sa présence dans les appareils augmenterait leur poids.

Les pesées faites, l'opération est définitivement terminée. L'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium (A) représente l'eau; celle du condensateur (B) et de la pièce additionnelle (C) représente l'acide carbonique. Il ne reste plus qu'à faire les calculs pour connaître la composition centésimale de la matière analysée.

Voici un exemple de ces calculs :

0gr 500 de sucre de raisin cristallisé ont fourni 0gr 665 d'acide carbonique et 0gr 320 d'eau.

L'acide carbonique renferme 27,27 % de carbone.

L'eau renferme 11,11 % d'hydrogène.

Le carbone obtenu directement par l'analyse sera égal au produit de 27,27 par 0,665, c'est-à-dire 0gr 1812.

$$27{,}27 \times 0{,}665 = 0{,}1812$$

L'hydrogène sera égal au produit de 11,11 par 0,320, ou 0,356.

$$11{,}11 \times 0{,}320 = 0{,}356$$

Comme on a opéré sur 0gr 500 de matière, on n'a plus qu'à diviser chaque produit par 0,500. On a ainsi la quantité de carbone et d'hydrogène contenue dans 100 parties de la matière analysée.

$$\frac{1812}{0{,}500} = 36{,}24 \text{ de carbone.}$$

$$\frac{356}{0{,}500} = 7{,}12 \text{ d'hydrogène.}$$

D'après cette analyse, le sucre de raisin serait donc composé de la manière suivante :

Carbone...............	36,24
Hydrogène.............	7,12
Oxygène	56,54
	100,00

Cependant telle n'est pas précisément sa composition, car elle devrait être :

Carbone................	36,363
Hydrogène.............	7,077
Oxygène (par différence)..	56,560

Cette différence tient à ce que, malgré tous les soins, l'hydrogène que l'on obtient par l'expérience est toujours un peu en excès, et le carbone est toujours un peu au-dessous de la réalité. On ne peut éviter cette erreur, parce qu'on ne peut empêcher que l'oxyde de cuivre n'absorbe un peu d'humidité pendant qu'on fait le mélange; pareillement, on ne peut éviter qu'une faible quantité

d'acide carbonique n'échappe à la potasse. Mais ces erreurs, presque inévitables, sont si faibles qu'elles n'affectent point d'une manière sensible, les conséquences que l'on tirera de l'analyse.

Je dois maintenant vous parler du dosage de l'azote. Vous savez que l'on dose cet élément, tantôt à son état normal, tantôt sous la forme d'ammoniaque. Le premier procédé est d'un emploi plus général, car il est applicable à toute matière azotée ; le second n'est applicable qu'aux matières qui ne contiennent ni acide azotique, ni acide azoteux.

Quel que soit le procédé que l'on suive, la détermination de l'azote sera toujours indépendante de celle des autres éléments. A ce propos, je vous ferai observer que l'analyse élémentaire d'une substance azotée ne diffère aucunement, sous le rapport du dosage du carbone et de l'hydrogène, de l'analyse d'une substance non azotée, à cela près que le tube à combustion doit, dans le premier cas, avoir une longueur de 75 à 80 centimètres ; le premier tiers, à partir de l'extrémité ouverte, doit contenir de la planure de cuivre, dont je vous ai déjà expliqué le rôle [1].

Cela dit, voyons d'abord de quelle manière on procède pour doser l'azote à l'état de gaz : on choisit un tube en verre peu fu-



Fig. 89

sible, d'environ un mètre de longueur et de 15 millimetres de diamètre ; on y introduit assez de bicarbonate de soude pour en remplir les $\frac{3}{10}$; à ce sel on fait succéder une colonne de 5 à 6 centimètres de bioxyde de cuivre, qui sera suivie par le mélange d'oxyde et de matière azotée, dont le volume formera une colonne de 20 centimètres environ ; enfin, on remplit le tube jus-

1. On se sert ordinairement de planure de cuivre, qui a été d'abord grillée, puis réduite par l'hydrogène.

qu'à 4 ou 5 centimètres de l'ouverture, avec de la planure de cuivre : on le ferme avec un bouchon en liége portant dans son axe un tube courbé à angle droit et dont l'extrémité est assez arrondie pour rendre facile la sortie des gaz. Le tube à combustion est ensuite introduit dans une enveloppe en cuivre gratté (enveloppe qui ne doit pas abriter la partie où se trouve le bicarbonate de soude), puis il est placé sur une longue grille en fer, où, plus tard, il sera entouré de charbons rouges. L'extrémité du tube recourbé doit s'engager dans une petite cuve à mercure, sur laquelle on disposera plus tard une éprouvette destinée à recueillir les gaz qui se dégageront pendant la combustion.

Voici une esquisse de l'appareil tout monté (fig. 89) :

Avant de décrire la manière de faire marcher la combustion et les phénomènes auxquels elle donne lieu, je vous dirai que, pendant l'introduction des matières dans le tube, il est inutile de prendre des soins pour éviter l'humidité. Pourvu que la matière organique soit convenablement desséchée avant de la peser, peu importe ce qu'elle deviendra après. En revanche, toutes les précautions doivent être prises pour que l'azote de l'air contenu dans le tube soit entièrement expulsé avant que la combustion de la matière organique ne commence. C'est pourquoi, ainsi que nous le verrons dans un instant, on fait intervenir le bicarbonate de soude. Quelques chimistes préfèrent employer une moindre quantité de ce sel et achèvent l'expulsion de l'air au moyen d'une pompe. Ils placent cet instrument entre le tube à combustion et le tube abducteur, dont la branche verticale aura alors une longueur de 80 à 85 centimètres. Mais ce procédé, ne pouvant réussir que si la pompe est irréprochable (ce qui n'arrive pas toujours), a été presque généralement abandonné.

Au commencement de l'analyse, on chauffe graduellement et successivement la portion du tube où se trouve le bicarbonate de soude ; à cet effet, on met quelques charbons à une petite distance de l'oxyde de cuivre, et on en ajoute peu à peu, jusqu'à ce que les deux tiers du sel soient décomposés. Les quelques litres d'acide carbonique qui se dégagent et qui s'échappent à travers le mercure de la cuve (l'éprouvette n'étant pas encore placée dans ce moment) suffisent pour expulser tout l'air. On reconnaît, d'ailleurs, si l'expulsion est complète en recevant quelques bulles de gaz dans un petit tube rempli de solution de potasse : si le gaz n'est plus que de l'acide carbonique, s'il ne contient plus d'air, il doit être absorbé complétement. Dès que cette épreuve est rassurante, on dispose sur la cuve C l'éprouvette E, dont les deux tiers sont remplis de mercure, l'autre tiers de dissolution concen-

trée de potasse ; on met quelques charbons rouges au commencement du tube, et l'on procède comme pour une analyse ordinaire. De cette manière, tout le cuivre est porté au rouge avant que la matière organique se décompose : lorsque la combustion de cette dernière commence, les gaz qui en proviennent passent sur le cuivre incandescent ; l'un d'eux, le bioxyde d'azote, se décompose en oxygène, qui se fixe sur le métal, et en azote, qui passe dans l'éprouvette avec l'acide carbonique et la vapeur d'eau : cette dernière se condense, l'acide carbonique est absorbé par le liquide alcalin, et l'azote reste à son état normal.

Lorsque la combustion de la matière organique est terminée, on chauffe ce qui reste du bicarbonate de soude : un nouveau dégagement d'acide carbonique se manifeste, il entraîne le mélange gazeux dont le tube est rempli, et joue le même rôle que l'oxygène du chlorate de potasse dans l'analyse ordinaire. Il est inutile de dire que toute cette dernière portion d'acide carbonique est absorbée par la dissolution alcaline. Le dégagement terminé, on transporte l'éprouvette dans une terrine d'eau et l'on fait passer l'azote dans un tube gradué pour en connaître le volume, en tenant compte de la température, de la pression atmosphérique et de la tension de la vapeur aqueuse. Enfin, après la lecture, on essaie si, en introduisant dans le tube un peu d'air, il ne se forme pas de vapeurs rutilantes : s'il s'en forme, l'analyse est manquée, parce que tout le bioxyde d'azote n'a pas été décomposé par le cuivre.

Voici un exemple de la manière dont on parvient à la connaissance du poids de l'azote obtenu directement par l'analyse.

$0^{gr},2305$ de matière azotée ont donné $12^{c.c.}$ d'azote humide, mesuré à $+15^{\circ}$ du thermomètre centésimal, et sous la pression barométrique de $0^{m},7603$.

$$0^{gr},001256.\ V.\ \frac{1}{1+0,00367+t}\cdot\frac{H-f}{0^{m},760} = 0^{gr},0141$$

$(0^{gr},001256)$ = poids d'un centimètre cube d'azote.

V = volume apparent de l'azote obtenu par l'analyse.

(0,00367) = coefficient de dilatation de l'azote, pour chaque degré centigrade.

t = température du gaz au moment où on l'a mesuré.

H = hauteur de la colonne barométrique à ce même moment.

f = force élastique de la vapeur d'eau à $+15^{\circ}$.

$(0^{m}760)$ = hauteur normale du baromètre.

$(0^{gr},0141)$ = poids réel de l'azote fourni par l'expérience.

Enfin, le poids de l'azote, divisé par le poids de la matière analysée, donne la quantité pondérale de ce gaz contenue dans 100 parties de la matière elle-même.

$$\frac{0^{gr},0141}{0^{gr},2305} = 6,14$$

La détermination de l'azote sous forme d'ammoniaque est plus simple et plus expéditive; on doit ce procédé à MM. Will et Warrentrapp. Il a été simplifié ultérieurement par M. Bineau, et encore plus tard par M. Peligot. Nous le décrirons tel qu'il est pratiqué par ce dernier chimiste.

Disons d'abord d'une manière générale en quoi il consiste. On chauffe au rouge sombre, dans un tube à combustion, la matière azotée mêlée à de la *chaux sodique* [1] : l'azote se transforme en ammoniaque qui est absorbée par de l'acide sulfurique titré : la portion de cet acide qui reste libre, indique la quantité d'ammoniaque produite, et partant la proportion d'azote contenue dans la matière. Le balayage du tube à combustion se fait par l'hydrogène : ce gaz est dégagé par de l'acide oxalique décomposé, sous la double influence de la chaleur et des alcalis.

Voici comment on opère : au fond d'un tube en verre peu fusible, d'un demi-mètre de longueur tout au plus, on met environ un gramme d'acide oxalique : on introduit ensuite assez de chaux sodique pour former une colonne de 3 à 4 centimètres, puis le mélange formé de la matière azotée et de cette même chaux : le reste du tube est rempli avec de la chaux sodique seule, jusqu'à 3 à 4 centimètres de l'extrémité. Pour éviter la projection d'un peu d'alcali dans l'appareil qui doit fermer le tube, on termine le remplissage avec de l'asbeste.

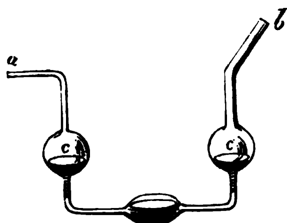


Fig. 90.

L'appareil par où doivent passer les gaz, à leur sortie du tube, consiste en une espèce de *condensateur* à trois boules représenté par cette figure (fig. 90).

a extrémité engagée dans un bouchon en liége qui doit former le tube à combustion : *b*, extrémité plus large, par laquelle on

1. On prépare la *chaux sodique* ou *sodée*, en éteignant deux parties de chaux vive avec de l'eau qui tiendra en dissolution une partie de soude caustique : ce mélange est ensuite calciné dans un creuset en terre, puis conservé dans des flacons hermétiquement fermés.

introduit le liquide ; *c c*, boules assez spacieuses pour que chacune puisse contenir tout le liquide du condensateur.

Cet appareil doit contenir assez d'acide sulfurique pour saturer $0^{gr},2125$ d'ammoniaque, quantité qui correspond à $0^{gr},175$ d'azote. En d'autres termes, la quantité d'acide sulfurique réel (SO^3 HO,) que doit contenir le condensateur, sera égale à $0^{gr},6125$. La combustion est conduite de la même manière que dans une analyse ordinaire.

Il me reste à vous dire comment on prépare l'acide sulfurique titré, et comment on détermine la portion de cet acide restée libre, après la combustion.

On ajoute, à $61^{gr},250$ d'acide sulfurique très-concentré, assez d'eau pour former un volume d'un litre. $10^{c.c.}$ de cette liqueur contiennent donc $0^{gr},6125$ d'acide réel. On n'a qu'à prendre, avec une pipette graduée, cette quantité de liquide, et l'introduire dans le condensateur par l'extrémité *b* : on ajoute ensuite un peu d'eau distillée, soit pour laver la pipette, soit pour augmenter la masse du liquide, afin que les gaz qui doivent le traverser aient à surmonter une certaine pression.

On reconnaît la proportion d'acide sulfurique qui reste libre au moyen du *saccharate de chaux* [1], en opérant à peu près comme pour un essai alcalimétrique.

A cet effet, on commence par déterminer, à l'aide d'une *burette*, le volume de saccharate de chaux nécessaire pour saturer $10^{c.c.}$ d'acide sulfurique titré ($= 0^{gr},6125$ SO^3 HO,). On reconnaît la saturation au changement de couleur qu'éprouve l'acide préalablement rougi par la teinture de tournesol. Dès que cette détermination est effectuée, on n'a qu'à saturer, par le même réactif, et avec les mêmes précautions, l'acide qui s'est trouvé dans le condensateur pendant l'analyse. Dans ce dernier cas, le volume du saccharate de chaux employé, doit être moindre que le volume nécessaire pour saturer tout l'acide, dans l'essai préalable.

La différence qui existe entre les deux déterminations sert à faire connaître la quantité d'ammoniaque, et, par conséquent, la quantité d'azote contenue dans la matière analysée.

Supposons que les 10^{cc} d'acide sulfurique titré aient exigé, pour se neutraliser, 40 divisions de saccharate de chaux, et que la même quantité d'acide qui a servi à l'analyse en ait exigé 10 ; il est évident que les $\frac{3}{4}$ de ce dernier acide ont été saturés par l'ammoniaque

1. On prépare le *saccharate de chaux*, en mettant de la chaux éteinte en contact avec une dissolution de sucre de canne : après quelques heures, on jette le mélange sur un filtre. La liqueur qui passe limpide et incolore est une dissolution de saccharate de chaux, qu'on conservera à l'abri du contact de l'air.

provenant de la matière azotée : par conséquent, l'azote de cette matière a dû être égal à trois fois le quotient de $0^{gr},175$ divisé par 4.

Je vais vous le prouver par un exemple.

= Matière azotée soumise à la combustion........ 0,gr. 541
= Saccharate de chaux employé pour saturer l'acide snlfurique du *condensateur*.................... 15 divisions.
= Saccharate de chaux employé pour saturer 10 c. c. d'acide sulfurique titré...................... 39 divisions.

La différence entre les deux volumes de saccharate est de 24 divisions ; mais ces 24 divisions seront à l'azote qui s'est dégagé sous forme d'ammoniaque, pendant l'analyse, comme les 39 divisions sont à l'azote ($0^{gr},175$) équivalent à l'acide contenu dans les $10^{c.c.}$ de liqueur titrée :

ainsi, $$24 : x :: 39 : 0,175$$

d'où $$\frac{0,175.24}{39} = 1076$$

Il ne reste plus qu'à diviser 1076 par le poids de la matière analysée, pour connaître la proportion d'azote que cette même matière renferme.

Par conséquent : $$\frac{1076}{0,541} = 16,20.$$

Tout ce que j'ai dit relativement à l'analyse élémentaire organique, se rapporte aux cas les plus simples. J'ai toujours supposé les matières à l'état solide et ne contenant que les 4 élements principaux : hydrogène, carbone, azote, oxygène. Mais il est évident que, si la matière n'est pas solide, ou bien si elle renferme d'autres éléments, tels que soufre, chlore, phosphore, etc., etc., il est évident, dis-je, qu'il faudra, suivant les circonstances, modifier la manière d'opérer. Il n'entre pas dans mon plan de vous faire voir toutes les modifications qu'il est possible d'apporter au procédé général, et je vous renvoie aux traités complets de chimie pour vous instruire à cet égard.

Je dois cependant vous dire un mot sur la manière dont on arrive à la formule chimique, par la connaissance de la composition centésimale. Sans cette notion, il vous serait difficile de vous rendre compte de la complication de certaines formules.

Vous n'avez pas oublié comment on détermine le ***rapport atomique*** des éléments d'un corps dont la composition centésimale

est connue. C'est la même marche que pour les composés de la chimie minérale. En effet, si l'on divise chaque élément par son équivalent, les quotients seront entre eux comme les nombres d'équivalents simples qui existent dans la substance analysée. Pour plus de simplicité, prenons comme exemple l'analyse du sucre de raisin, et opérons ainsi que nous venons de le dire. Nous aurons :

pour le carbone $\frac{36,24}{75,00} = 0,4832$

pour l'hydrogène $\frac{7,12}{12,50} = 0,5716$

pour l'oxygène $\frac{56,64}{100,00} = 0,5664$

Cette opération nous révèle déjà que le sucre de raisin renferme un nombre égal d'équivalents d'hydrogène et d'oxygène, et un nombre moindre d'équivalents de carbone. Mais quel sera ce nombre? Nous ne pouvons pas supposer que ceux de l'hydrogène et de l'oxygène soient = 1, car celui du carbone serait représenté par une fraction.

$$\frac{0,4832}{0,5664} = 0,853$$

Pour avoir des nombres entiers, il faudrait multiplier le nombre fractionnel du carbone par 7 : on aurait alors la formule suivante :



$$C^6 H^7 O^7$$

Mais une formule fixée de cette manière serait arbitraire, car le multiplicateur pourrait être aussi bien 7 que 14, que 21, etc., etc. Au surplus, la formule du sucre de raisin, qui est consignée dans les ouvrages, est représentée tantôt par C^{12}, H^{14}, O^{14}, tantôt par C^{24}, H^{28}, O^{28}. Néanmoins l'une et l'autre a été fixée par des expériences.

Les formules arbitraires ne sont reçues en chimie organique que lorsque les substances qu'elles représentent ne contractent aucune combinaison avec des corps à équivalent connu, ou bien, lorsque les métamorphoses de ces substances échappent à la discussion. Dans le cas contraire, il faut toujours avoir un motif sérieux pour fixer une formule. Ainsi, s'agit-il d'une substance acide, on la

combinera avec une base connue; s'agit-il d'une substance alcaline, on la combinera avec un acide connu. L'analyse des deux nouveaux sels, fera connaître, sinon la véritable formule, du moins une formule étayée d'une règle.

Au reste, les discordances se présentent rarement lorsqu'il s'agit de corps à réaction tranchée, et dont on analyse comparativement plusieurs de leurs combinaisons. Il y a bien peu de chimistes qui ne s'accordent pas sur la formule de l'acide acétique $C^4 H^4 O^4$, car la quantité pondérale qui y correspond sature un équivalent de potasse KO, ou de soude NaO, ou d'oxyde d'argent AgO, etc., etc. L'acide, en se salifiant, abandonne, il est vrai, les éléments d'un équivalent d'eau, mais en cela, il ne diffère aucunement de l'acide sulfurique ou de tout autre acide minéral. Au surplus, il existe des acides organiques polybasiques qui se neutralisent d'après les mêmes lois que les acides polybasiques (acides phosphorique, arsénique, etc., etc.), dont s'occupe la chimie minérale. Quand il s'agit de substances indifférentes ou de substances dont le rôle chimique n'est pas bien tranché, les dissidences commencent, mais encore un coup, rien n'est arbitraire.

Le sucre de raisin va nous servir d'exemple. M. Peligot est parvenu à combiner cette substance avec plusieurs corps dont l'équivalent est connu : de l'analyse de ces combinaisons, il a cru pouvoir conclure que le sucre de raisin cristallisé (glucose) devrait être représenté par $C^{24} H^{28} O^{28}$: d'autres chimistes ont interprété autrement la constitution de ces mêmes combinaisons, et ils ont préféré maintenir la formule $C^{12} H^{14} O^{14}$. Les deux opinions, remarquez-le bien, n'ont pas moins l'expérience pour leur point de départ et ne divergent que par l'interprétation.

Nous pouvons maintenant commencer l'étude des matières qu'on appelle organiques. C'est ce que nous ferons dans la prochaine séance.

XXIIe LEÇON.

MATIÈRES PROTÉIQUES. — AMIDON. — SUCRE.

SOMMAIRE. — Méthode que l'on suivra pour étudier la chimie organique. — Principes dominants dans les graines — Matières *protéiques*, ou *albuminoïdes*. — *Gluten*. — Ses principes constitutifs. — *Fibrine*. — *Albumine*. — *Caséine*. — *Glutine* : leurs propriétés génériques. — *Protéine*. — *Amandine*. — *Légumine*. *Amidon* : deux procédés de fabrication. — *Fécule de pomme de terre*. — Sa fabrication. — Caractères et propriétés de la matière amylacée. — *Inuline*. — *Lichénine*. — Fabrication et propriétés de la *dextrine*. — *Diastase*. — Fabrication, caractères et propriétés du *glucose*. — Produits de l'action des acides et des alcalis sur le glucose. — *Sucre de fruits*, ou *sucre incristallisable*. — Sa préparation et ses propriétés. — *Sucre de lait*. — Fabrication du *sucre de betterave* et du *sucre de canne*. — Raffinage du sucre. — Caractères et propriétés du *sucre ordinaire*.

Messieurs,

La méthode la plus suivie pour l'étude des corps dont s'occupe la chimie organique consiste à examiner les principes immédiats des êtres organisés, en les divisant en principes neutres, acides et basiques ; mais cette méthode fait perdre de vue l'être organisé lui-même. Nous croyons pouvoir éviter cet inconvénient par l'examen successif des principes immédiats qui dominent dans les êtres considérés à l'état rudimentaire et à l'état adulte. De cette manière, nous serons à même de faire des rapprochements et de saisir des rapports qui, autrement, auraient pu nous échapper.

La graine nous représente la plante à l'état rudimentaire. Voyons quels sont les principes qu'elle présente d'une manière invariable.

On trouve dans toutes les graines quatre principes : le *principe protéique* ou *albuminoïde*, le *principe amylacé*, le *principe gras*, et un quatrième principe, le *tissu cellulaire*, que nous considérerons, pour le moment, comme le réceptacle commun de tous les autres principes immédiats, et que nous retrouverons plus tard en étudiant la plante adulte. Elles peuvent, de plus, renfermer exceptionnellement des substances dont la présence ne constitue pas un fait général et constant.

Nous commencerons par étudier les matières protéiques. Nous passerons ensuite aux matières amylacées ou féculentes, et nous examinerons en même temps les *sucres*, qu'il est impossible de séparer des matières amylacées. Il ne restera plus qu'à examiner les corps gras. Nous passerons ensuite aux principes immédiats

dominants dans les plantes adultes, et nous chercherons à séparer ceux qui concourent à la formation du *ligneux*, de ceux qui ne sont que les produits de ses fonctions. Nous verrons les *matières pectiques* avant d'examiner le tissu ligneux, qui paraît en provenir ; nous passerons en revue les *gommes*, les *essences*, les *résines*, les *matières tinctoriales*, les *acides* et les *alcaloïdes*. De cette manière, nous suivrons le végétal depuis sa naissance jusqu'à son développement complet.

Cette méthode nous guidera dans l'étude de la chimie animale. Nous commencerons par l'examen chimique de l'*œuf*, et nous finirons par celui de l'*animal adulte*.

Pour nous faire une idée des *principes protéiques*, cherchons-les dans la graine de froment, qui est la graine la plus riche en pareils principes.

Soumettons à un filet d'eau une pâte assez consistante préparée avec de la farine de blé, et pétrissons-la continuellement ; tout l'amidon sera entraîné par l'eau, et il nous restera dans les mains une matière plastique grisâtre ayant une odeur particulière. Cette matière, exposée à + 200°, se gonfle et se boursoufle ; à une température plus élevée, elle se décompose, en répandant l'odeur des matières animales qui brûlent ; elle n'est soluble entièrement que dans l'acide acétique ; elle est connue sous le nom de *gluten*, et n'est autre chose qu'un assemblage de différentes matières albuminoïdes.

Dans l'eau qui a entraîné l'amidon, on trouve aussi une autre matière albuminoïde, qu'on peut se procurer avec plus de facilité en faisant digérer successivement plusieurs portions de farine dans la même eau : alors le liquide tient en dissolution une subtance qui se coagule par la chaleur et qui possède presque toutes les propriétés du *blanc d'œuf*.

Le gluten (qui est un mélange), soumis à l'action réitérée de l'alcool bouillant, lui abandonne plusieurs substances, et ce qui en reste, a la composition et les propriétés de la *fibre animale*.

L'alcool, en se refroidissant, laisse déposer une matière blanchâtre qui a les caractères de la *caséine* (un des principes immédiats du lait) ; il retiendra en dissolution une dernière substance, la *glutine*, qui, séparée de la *graisse* dont elle est toujours accompagnée, a un aspect pultacé et présente la même composition que l'albumine.

En définitive, les matières azotées ou protéiques que l'on trouve dans le blé sont : la *fibrine*, l'*albumine*, la *caséine* et la *glutine*. Les deux premières substances sont semblables à la fibrine et à l'albumine animales ; la troisième ne diffère aucunement de la

caséine du lait ; la dernière paraît être une modification de l'albumine.

A cette liste, on pourrait ajouter d'autres substances protéiques qui, tout en provenant de certaines graines spéciales, ne sont pas moins très-répandues dans quelques parties du règne végétal : telles sont l'*amandine* et la *légumine*, la première tirée principalement de l'amande de toutes les *rosacées*, la seconde de la graine des pois et des haricots.

L'étude approfondie de chacune de ces matières ne nous offrirait aucun intérêt pour le moment. D'ailleurs, la fibrine, l'albumine et la caséine, qui forment les parties essentielles des animaux, seront étudiées par nous dans une meilleure occasion. Nous dirons seulement quelques mots sur la glutine, la légumine et l'amandine, substances qu'on ne rencontre que dans les végétaux. Mais, avant tout, il faut bien préciser les caractères de famille qui réunissent en un seul faisceau toutes les substances que l'on est convenu d'appeler protéiques ou albuminoïdes.

Vous voyez leur composition inscrite au tableau suivant :

COMPOSITION DES PRINCIPALES MATIÈRES PROTÉIQUES DE L'ORGANISATION.

	[1] Fibrine des deux règnes.	Caséine des deux règnes.	Albumine des deux règnes.	Glutine.	Légumine.	Amandine.
Carbone	52,75	53,56	53,47	53,05	50,75	50,90
Hydrogène	6,99	7,10	7,17	7,17	6,73	6,50
Azote	16,57	15,87	15,72	15,94	18,49	18,50
Oxygène	23,69	23,47	23,64	23,84	24,03	24,10
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

On voit que tous ces corps se ressemblent par leur composition. Il en est de même pour leurs propriétés chimiques. Tous présentent, en effet, trois réactions caractéristiques.

Première réaction : Ils se colorent en rouge lorsqu'on les met en contact avec un mélange d'azotate et d'azotite de mercure [2].

1. Toutes ces analyses ont été extraites d'un travail de MM. Dumas et Cahours, mais suivant des analyses ultérieures, il semblerait que la fibrine aurait la composition suivante :

Carbone	62,78
Hydrogène	6,96
Azote	16,78
Oxygène	13,48
	100,00

2. Suivant M. Millon, on prépare ce mélange en dissolvant du mercure dans un poids égal d'acide azotique à $4\frac{1}{2}$ équivalent d'eau ($43 \frac{0}{0}$) : on étend ensuite la liqueur avec deux fois son volume d'eau.

On sait que l'acide azotique les colore en jaune : aussi n'existe-t-il pas de matière organisée azotée qui ne jaunisse, sinon dans toute sa surface, au moins dans quelques points, quand on la touche avec cet acide.

Deuxième réaction : Toutes les matières protéiques, bouillies avec de l'acide hydrochlorique concentré, s'y dissolvent en communiquant à la liqueur une teinte bleue. L'albumine est celle qui se prête le mieux à cette réaction, aussi a-t-on qualifié d'*albuminoïdes* toutes les matières qui, à différents degrés, donnent lieu à ce phénomène.

Troisième réaction : Toutes les matières protéiques se dissolvent dans la potasse ou la soude caustique. Si l'on sature la dissolution par de l'acide acétique, il se sépare une substance azotée sous forme de flocons grisâtres ; en même temps, il se dégage de l'hydrogène sulfuré et on trouve de l'acide phosphorique dans la liqueur. La substance que l'acide acétique met en liberté porte le nom de *protéine;* elle a toujours la même composition, quel que soit le principe qui l'a engendrée. C'est pourquoi on a nommé *protéiques* toutes les matières qui peuvent servir à préparer la protéine.

Certains chimistes supposent que les matières protéiques ou albuminoïdes sont composées de protéine et de très-faibles quantités de soufre et de phosphore : mais rien ne prouve la préexistence de la protéine, qui semble être plutôt un produit de l'action des alcalis. Voici la composition centésimale de la *protéine* :

Carbone..............	54
Hydrogène............	7
Azote.................	16
Oxygène..............	23
	100 [1]

La protéine présente les trois réactions caractéristiques des matières albuminoïdes. La coloration qu'elle éprouve de la part de

1. D'après d'autres analyses, les proportions seraient un peu différentes. On aurait :

Carbone.............	57,00
Hydrogène...........	6,62
Azote................	14,85
Oxygène.............	21,53
	100,00

On remarquera souvent de ces discordances, toutes les fois que l'on soumettra à l'analyse des matières non cristallisables, et ne donnant pas de combinaisons à formes bien définies. Il est difficile de constater la pureté de pareilles substances.

l'acide azotique est due à la formation d'un acide jaune, que l'on appelle *acide xanthoprotéique*. La plus remarquable de ses métamorphoses est celle qu'elle éprouve par l'action de l'acide sulfurique faible et bouillant. Sous l'influence prolongée de ce réactif, elle se dédouble en plusieurs produits : l'un de ces produits, la *leucine* ($C^{12} H^{13} Az O^{4}$), jouit de toutes les propriétés des *alcaloïdes*.

La protéine est aussi profondément altérée par le chlore en présence de l'eau ; mais les altérations qu'elle éprouve alors, nous n'avons aucune espèce d'intérêt à les connaître.

Maintenant que nous savons quels sont les caractères communs à toutes les substances protéiques, fixons notre attention sur celles que nous ne pourrions examiner ultérieurement avec plus d'opportunité.

Nous avons vu comment on peut extraire du gluten le principe que l'on appelle *glutine*. Cette substance protéique se distingue des autres par sa solubilité dans l'alcool froid ; elle jouit d'ailleurs de toutes les propriétés chimiques communes à ses congénères. Elle est à peine connue, car on ne l'a trouvée jusqu'à présent qu'en très-petite quantité, dans la graine de froment. Quelques chimistes prétendent même qu'elle ne constitue pas une *espèce*, et la considèrent comme de l'albumine ou de la caséine altérées.

L'*amandine* et la *légumine* ont la même composition et presque les mêmes propriétés ; on distingue l'une de l'autre à ce que leurs dissolutions aqueuses sont précipitées par l'acide acétique, dont un excès ne redissout que la légumine. Au reste, ces deux substances sont également insolubles dans l'alcool et l'éther ; leurs dissolutions aqueuses sont coagulées par la chaleur, et précipitées par les acides ; le précipité est soluble dans les alcalis. A certains caractères de leurs dissolutions aqueuses, on pourrait les confondre avec l'albumine ; mais l'acide phosphorique ne précipite pas cette dernière substance, tandis qu'il précipite les deux autres.

Étudions maintenant le *principe amylacé* et voyons d'abord par quels moyens on parvient à l'isoler.

On appelle *fécule* la matière amylacée que l'on tire de l'*igname*, des *patates*, des diverses racines tuberculeuses, et spécialement de la *pomme de terre*. On appelle *amidon* la matière amylacée que l'on tire de *chénopodées*, des *graines des légumineuses*, des *graines des céréales*, notamment du *blé*.

Nous avons déjà vu par quel procédé on peut se procurer l'amidon, et comme ce procédé tend à prévaloir sur un autre

que nous connaîtrons dans un instant ; nous donnerons une idée sommaire de la manière dont on le pratique en grand.

Trente-cinq à quarante kilogrammes d'une pâte formée d'une partie de farine de blé et d'une demi-partie d'eau sont introduits dans un demi-cylindre nommé ***amidonnière***, où, sous la pression d'un second cylindre concentrique et cannelé, ils sont forcés de décrire un mouvement de va-et-vient contre les parois qui les emprisonnent. Comme la pâte se meut sous une multitude de filets d'eau, et qu'elle se désagrége, son amidon traverse les parois en toile métallique de l'amidonnière, tandis que le gluten reste dans l'appareil.

On ajoute au liquide, qui tient en suspension l'amidon, quelques centièmes d'eau ***sure*** provenant d'une opération précédente ; on laisse le tout en repos, pendant huit jours, dans un endroit clos dont la température doit être de $+25^{\circ}$; on n'a plus qu'à laver deux fois, à un intervalle de vingt-quatre heures, et à passer l'amidon au tamis de soie. Le dépôt sera formé alors de deux couches : la supérieure sera verdâtre et composée d'amidon impur ; l'inférieure sera très-blanche et composée d'amidon de première qualité. Cette dernière est égouttée d'abord sur de la toile, puis sur des carreaux épais en plâtre. Les pains d'amidon encore humide sont partagés en quatre ; chaque portion est enveloppée de papier et portée dans une étuve, où la dessiccation s'achève avec beaucoup de ménagement. Le retrait opéré par la chaleur de l'étuve détermine une multitude de fissures régulièrement distribuées, de sorte que la masse se divise aisément en prismes de 5 à 6 centimètres de longueur : aussi l'amidon du commerce se présente sous forme d'aiguilles et on l'appelle ***amidon en aiguilles***. Cette forme est la plus recherchée et présente une garantie de pureté. En effet, si l'amidon avait été fraudé avec de la fécule, il n'aurait pas subi un pareil retrait, et dès lors il n'aurait pas pu prendre la forme sous laquelle on le préfère.

Que s'est-il passé pendant les huit jours, dans l'eau où se trouvait suspendu l'amidon? En sortant de l'amidonnière, la matière amylacée avait entraîné avec elle du gluten, qu'il a fallu rendre soluble, pour pouvoir l'enlever au moyen des lavages. A cet effet, on a provoqué la fermentation des matières sucrées qui se trouvaient dans la masse liquide : l'***eau sure*** en a été le ferment. Parmi les différents produits de la fermentation, il y en a eu d'acides qui ont dissous le gluten : au surplus, cette substance a pu entrer en fermentation elle-même, et devenir soluble. Le liquide où se sont effectués tous ces phénomènes, doit donc contenir des acides, et des matières azotées en voie de décomposition : il est appelé

eau sure, et nous verrons plus tard de quelle manière il peut jouer le rôle de ferment.

Ce procédé a plusieurs avantages. Il est salubre et expéditif, il fournit comparativement beaucoup d'amidon, et permet d'utiliser le gluten. Cette dernière substance, étant le principe le plus nutritif du blé, peut contribuer à améliorer les farines médiocres et à les faire servir à la confection des macaronis et des vermicelles, pâtes qui exigent, comme on le sait, des farines excellentes. De plus, le gluten peut être employé directement comme substance alimentaire. Le *gluten granulé*, par exemple, matière à soupe déjà si appréciée, n'est qu'un produit secondaire de la fabrication de l'amidon, d'après le procédé que nous venons de décrire.

Voici en quoi consiste l'ancien procédé : on fait un mélange de blé concassé, de 4 à 5 fois son volume d'eau, et de 12 à 15 centièmes d'*eau sure :* on abandonne le tout à la fermentation, durant 15 à 30 jours, selon la température extérieure : il se produit alors des acides, lactique, acétique, carbonique, sulfhydrique, de l'ammoniaque, et différentes matières putrides azotées : le gluten disparaît, parce qu'une partie se dissout et que l'autre partie se décompose. La fermentation terminée, toutes les autres opérations sont les mêmes que celles dont nous avons parlé plus haut.

Ce procédé a deux graves inconvénients, et en même temps un avantage incontestable. Il est insalubre par suite des exhalaisons fétides qu'il occasionne : aussi la loi en relègue-t-elle l'exécution loin des lieux habités. Il rend 15 à 20 p. °/₀ de moins de matière amylacée, que l'autre procédé. En revanche, il est applicable à des farines et à des blés avariés.

Arrivons à l'extraction de la *fécule*.

Parmi les différentes variétés de pommes de terre, la *patraque jaune* est celle qui rend le plus de fécule. C'est donc cette variété que les fabricants préfèrent.

Il serait difficile de donner une idée exacte d'une féculerie mécanique, sans entrer dans des détails techniques, qui ne peuvent trouver place ici; je me bornerai donc à une description succincte des principales opérations.

On commence par débarrasser les tubercules de la terre qui adhère à leur surface : pour plus de facilité, on les trempe dans l'eau pendant 10 à 12 heures, puis on les introduit dans un cylindre creux un peu incliné, tournant sur son axe, et formé par des tringles en bois ou en fer, convenablement espacées. Comme ce cylindre plonge dans l'eau jusqu'au tiers de sa hauteur, tout ce qui adhère à la surface des tubercules, s'en détache par le ballottement. Au sortir du cylindre, les tubercules sont soumis à

l'action d'une râpe cylindrique, tournant avec une vitesse de 800 tours par minute : leur pulpe tombe sur une toile métallique suivie de 7 autres, superposées de manière à former 7 cribles distincts, et suffisamment espacés. Une double chaîne sans fin, munie de traverses, glisse sur ce système de tamis, et entraîne la pulpe ; celle-ci, dans son voyage, perd successivement toute sa fécule à travers les mailles des toiles. Tandis que la pulpe épuisée sort à la partie supérieure du tamis, la fécule entraînée par des filets d'eau, tombe d'étage en étage, dans un cylindre en toile métallique très-serrée, qui est situé à la partie inférieure de l'appareil. Ce cylindre tourne autour de son axe, et force la fécule à sortir à travers les mailles qui retiennent les détritus et les pellicules.

Malgré tous ces tamisages, la fécule est encore mêlée à des matières terreuses. On l'en sépare par décantation. C'est ce que l'on appelle *dessabler la fécule*. La fécule dessablée, se recouvre, en se déposant au fond de cuves, d'une couche grisâtre que l'on nomme *gras de fécule*, et qu'on enlève à l'aide de racloirs : débarrassée du *gras*, elle est remise en suspension dans l'eau claire, et passée dans un tamis de soie ou de toile métallique du nº 90 [1]. Il ne reste plus qu'à l'égoutter sur des filtres de toile, et à la renverser ensuite sur des aires en plâtre, auxquelles elle abandonne assez d'humidité pour prendre de l'adhérence. Dans cet état, elle est désignée sous le nom de *fécule verte*. On la dessèche, en l'exposant pendant 3 à 4 jours à l'air libre, puis dans une étuve à courant d'air chaud.

Examinons les propriétés de la matière amylacée, abstraction faite de sa provenance.

Le principe amylacé a la forme de grains arrondis, d'aspect variable : leur grosseur varie suivant la nature de la plante d'où ils ont été extraits, de sorte que l'on pourrait par le volume, reconnaître leur provenance. Les deux longueurs extrêmes sont comprises entre $0^{mm},85$ (fécule de pomme de terre), et $0^{mm},002$ (amidon du chenopodium quinoa). Voici les différentes longueurs du principe amylacé tiré des plantes les plus communes.

Grains amylacés	de la pomme de terre.....	0,mm 185
	de la fève..............	0, 075
	du blé.................	0, 045
	de la batate............	0, 040
	du sorgho rouge.........	0, 030

1. Les numéros des toiles métalliques indiquent le nombre des fils parallèles existant dans ces toiles sur une largeur de 3 centimètres.

du maïs................	0mm 025
du millet............ ..	0, 010
du panais...............	0, 007
de la graine de betterave..	0, 004

D'après les physiologistes, la formation de la matière amylacée commence par un granule sphéroïdal. L'accroissement a lieu par un orifice en forme d'entonnoir, orifice qui est appelé *hile*, et qu'on peut aisément observer dans un certain point de la surface de chaque grain. C'est autour de ce point que la matière amylacée se dispose concentriquement. Les grains amylacés sont formés de couches concentriques solidifiées, représentant, en quelque sorte, des sacs emboîtés les uns dans les autres.

La matière amylacée présente différents degrés d'hydratation. Les voici inscrits dans le tableau suivant, avec les caractères qui s'y rattachent.

TABLEAU DES DIFFÉRENTS ÉTATS D'HYDRATATION DE LA MATIÈRE AMYLACÉE.

État de la matière.	Eau contenue sur 100 parties.	Équivalents correspondants.	Caractères physiques.
Égouttée et séchée sur une plaque de plâtre.....	... 45,83 [1]	15	Masse compacte un peu plastique que la pression ne divise pas.
Matière qui étant déjà sèche a été exposée à l'air saturé d'humidité, et à + 20°................	... 35,50	10	Poudre d'une blancheur éclatante : ses particules adhèrent entre elles par une légère pression, et encore mieux à + 100°.
Matière desséchée à l'air et conservée dans un endroit sec à + 20°........	... 18,00 [2]....	4	Grains qui adhèrent entre eux, mais qui n'ôtent pas à la masse son aspect pulvérulent. Pressés entre les doigts, ils produisent une sensation de fraîcheur.
Matière desséchée dans le vide à + 20°.........	... 9,92	2	Poussière coulant entre les doigts, sans propension à l'adhérence, et ne manifestant, ni humidité, ni sécheresse par la pression.
Matière desséchée dans le vide à + 120° à + 140°.	... 0,00 ...	0	Poudre très-mobile qui, pressée entre les doigts, produit une sensation de sécheresse. Elle absorbe l'humidité.

Lorsque la matière amylacée se trouve dans 100 fois son poids d'eau, que l'on chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition, elle

1. Degré d'hydratation de la *fécule verte*.

2. Degré d'hydratation de la fécule désignée dans le commerce sous le nom de *fécule sèche*.

paraît s'y dissoudre ; néanmoins elle ne fait que se désagréger : la preuve en est que les radicelles d'un bulbe de jacinthe, plongées dans cette prétendue dissolution, ne laissent pas passer la moindre trace de matière amylacée à travers leurs spongioles.

Avant de se désagréger, les grains se gonflent : en effet, si l'espace leur manque pour s'étendre, si, au lieu de se trouver dans 100 parties d'eau, ils ne se trouvent, par exemple, que dans 12 à 15, ils se pressent les uns contre les autres, et forment ce que l'on appelle l'*empois* [1]. Les grains les plus jeunes se désagrègent avant les adultes. Pour le prouver, on chauffe à + 60° un mélange d'eau et d'amidon, on le filtre et l'on verse sur le liquide filtré une goutte de teinture d'iode : aussitôt une teinte bleue se manifeste, phénomène qui indique la présence de substance amylacée dans la liqueur. Mais comme à + 60° ni la fécule ni l'amidon ne peuvent se désagréger, il est manifeste que ce qui a passé à travers le filtre ne peut provenir que de cette portion de matière amylacée qui n'a pas encore atteint le degré de cohésion normale.

L'iode a donc la propriété de communiquer une coloration bleue magnifique à la matière amylacée : mais lorsque cette matière est sous la forme de granules, comme dans la fécule et l'amidon, elle ne bleuit que si l'involucre extérieur est brisé. On peut s'en convaincre en suspendant séparément, dans le même volume d'eau, deux parties pareilles d'amidon, dont l'une est broyée : cette dernière bleuira franchement dès qu'on y versera une goutte de teinture d'iode, l'autre se colorera à peine.

La coloration de la matière amylacée par l'iode a été considérée comme l'effet d'une combinaison entre les deux substances. Aussi appelle-t-on cette prétendue combinaison *iodure d'amidon :* mais il n'est point prouvé que ces deux corps soient associés en proportions définies ; condition indispensable des véritables combinaisons chimiques.

L'iodure d'amidon se décolore à + 66° et reprend sa teinte en se refroidissant. On peut répéter l'expérience plusieurs fois de suite, bien que l'intensité de la couleur aille en décroissant : ce qui est dû à l'évaporation de l'iode. La lumière solaire décolore aussi l'iodure d'amidon, mais d'une manière permanente, car dans ces circonstances l'iode se combine avec les éléments de l'eau.

Une dissolution apparente de matière amylacée dévie à droite de l'observateur le plan de polarisation de la lumière.

1. L'empois peut être préparé même à froid, pour cela il suffit d'ajouter à l'eau 1 à 2 centièmes de potasse ou de soude.

La désagrégation de la matière amylacée est suivie de sa métamorphose. Si l'on introduit dans un tube, que l'on fermera hermétiquement, un mélange d'eau et de fécule, et qu'on chauffe ce tube, pendant plusieurs heures au dessus, de $+170°$, le mélange devient presque transparent et perd la propriété de bleuir par l'iode. C'est que la matière amylacée n'existe plus ; sans rien perdre, sans rien gagner, elle est transformée en un nouveau corps, dont la composition est la même que celle de l'amidon, et dont les propriétés sont différentes. Ce nouveau corps est appelé *dextrine.*

On peut opérer une pareille transformation sous la simple influence de la chaleur : il suffit à cet effet, d'exposer de l'amidon à une température de $+200°$.

Tout ce que la matière amylacée éprouve de la part de l'eau et de la chaleur, elle l'éprouve de la part des acides minéraux étendus. Avec ces derniers réactifs, on peut suivre pas à pas la progression du phénomène. Que l'on verse un peu de fécule ou d'amidon dans de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique et entretenue en ébullition, qu'on porte presque immédiatement un peu du mélange dans un verre à expérience, et qu'on renouvelle à de courts intervalles plusieurs prises semblables ; en essayant par la teinture d'iode tous ces échantillons refroidis, on verra que le premier prend une couleur bleue intense, le second une couleur bleue moins intense, le troisième deviendra bleu-violet, la nuance du quatrième sera plus violette encore ; bref, on arrivera graduellement jusqu'à la couleur rouge-fauve, qui est celle de la dextrine impure : si l'ébullition se prolonge au delà de certaines limites, cette dernière teinte disparaîtra à son tour, et l'on n'aura plus que la coloration jaune, propre à la teinture d'iode.

Les substances protéiques et certaines matières quaternaires qui paraissent provenir de leur altération, font subir à la matière amylacée la même transformation que la chaleur et les alcalis. On sait que la colle faite avec de la farine, se liquéfie assez promptement et s'acidifie. La liquéfaction n'est que l'effet immédiat de la transformation de l'amidon en dextrine, effet produit par l'action du gluten. De toutes les matières protéiques, l'albumine paraît être la plus active. Mais l'agent qui métamorphose l'amidon en dextrine avec le plus de promptitude et presque par enchantement, c'est la *diastase.*

Malgré son insolubilité, la matière amylacée ne forme pas moins des combinaisons véritables avec d'autres corps bien connus. C'est de l'analyse de ces combinaisons que l'on déduit sa formule chimique : elle est représentée par $C^{12} H^{9} O^{9}, HO$.

A l'état libre, la matière amylacée renferme les éléments d'une

molécule d'eau qu'elle peut changer contre un oxyde métallique. Soumise à l'action de l'acide azotique ordinaire, elle s'oxyde et subit une série de transformations, dont les derniers termes sont l'acide carbonique, l'eau et l'acide oxalique. Ces produits ne proviennent pas directement de la matière amylacée, mais des substances dans lesquelles elle s'est tout d'abord transformée. En effet, la dextrine et le glucose se comportent avec cet acide comme l'amidon ou la fécule, circonstance qui permet de croire que l'action de l'acide azotique ordinaire sur la matière amylacée n'a pour effet immédiat que de changer celle-ci en dextrine. Il n'en est plus ainsi lorsque l'acide azotique est très-concentré :

Dans ce cas, il se forme immédiatement des matières explosibles, que nous connaîtrons plus tard sous le nom de *xyloïdine* et de *pyroxam*.

Quoique on obtienne aussi des matières explosibles, en faisant agir l'acide azotique sur la dextrine, on observe que leur degré d'explosibilité n'est pas le même : ce qui pourrait prouver que chaque substance conserve quelque chose de son individualité.

Comme beaucoup d'autres matières neutres deviennent explosibles par l'action de l'acide azotique monohydraté, et comme au point de vue chimique, elles ont le même air de famille, nous en parlerons collectivement dans une autre occasion.

Plusieurs racines, entre autres celle de l'*inula helenium* (aunée), contiennent une matière amylacée qui paraît être une modification de la matière amylacée normale. Elle est désignée sous le nom générique d'*inuline*. Cette substance a la même composition que l'amidon, et comme lui, elle peut, sous l'influence de l'eau et des acides, se transformer en une matière sucrée; mais on n'a pas encore observé un état intermédiaire correspondant à celui de la dextrine. Au surplus, l'amidon désagrégé dans l'eau, la dextrine et le glucose devient à droite le plan de polarisation, tandis que l'inuline et le sucre qui en dérive, le devient à gauche.

Plusieurs espèces de *mousses* et de *lichen* renferment aussi une matière qui semble être isomère avec l'amidon. On la désigne sous le nom de *lichenine*. Cette substance bleuit par l'iode et se transforme, par l'action de l'eau, en une espèce de gomme. Elle se distingue surtout de l'amidon, parce qu'elle paraît se dissoudre dans l'eau bouillante, et qu'elle se prend en gelée par le refroidissement.

L'étude méthodique de la matière amylacée nous amenant naturellement à parler de la *dextrine*, nous sommes obligés de savoir ce que c'est que la *diastase*, car c'est par l'action de cette substance sur la fécule ou sur l'amidon que l'on peut obtenir la dex-

trine avec le plus de facilité ; et très-probablement, c'est par ce moyen que la nature rend soluble l'amidon des graines, pour qu'il favorise le développement des organes rudimentaires de la nouvelle plante.

Dans les semences germées d'orge, d'avoine et de blé, il se développe, près des germes, et non dans les radicelles, une substance quaternaire azotée, qui a le pouvoir de métamorphoser, par son simple contact, l'amidon en dextrine. Cette substance, appelée *diastase*, n'existe ni dans les racines, ni dans les pousses de pomme de terre, mais seulement dans le tubercule, près et autour de leur point d'insertion. La place qu'elle occupe rend évident le rôle qu'elle y joue : c'est une espèce de crible qui ne livre passage à la matière amylacée qu'à condition de la liquéfier : or, nous avons dit que lorsque cette matière est devenue véritablement liquide, elle a changé de nature et s'est convertie en *dextrine*. On conçoit que, sous cette forme, elle puisse contribuer à la nutrition de la jeune plante.

On extrait la diastase de l'orge germée, et principalement des graines dont la gemmule n'est pas plus longue que la graine elle-même. Voici par quel procédé. On pulvérise l'orge, et on la fait macérer dans peu d'eau à + 25° ou 30°. Après plusieurs heures, on presse la pâte dans un linge très-fin. Le liquide est ensuite filtré, puis chauffé à + 75°. Cette chaleur est suffisante pour coaguler un principe protéique, espèce d'albumine qui accompagne la diastase. On filtre de nouveau, et l'on ajoute, à la liqueur limpide, une certaine quantité d'alcool anhydre. Le dépôt qui se forme est la diastase, qu'on redissout et qu'on précipite encore par l'alcool, pour la débarrasser des dernières traces de matière sucrée et de matière colorante : le nouveau dépôt est recueilli sur un filtre, puis desséché à une basse température, et encore mieux, dans le vide de la machine pneumatique.

La *diastase* est blanche, amorphe et sans saveur ; elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool faible ; ses dissolutions sont parfaitement neutres. Une fois sèche, elle se conserve très-bien ; humide, elle se putréfie. Sa propriété caractéristique est de convertir en dextrine 2000 fois son poids d'amidon ou de fécule, et de pouvoir continuer son action sur la dextrine elle-même, de manière à la transformer en *glucose* (*sucre de fécule*). Cette action est d'autant plus merveilleuse qu'elle est très-prompte ; mais elle est paralysée et anéantie par une température de + 100°.

On range la diastase parmi les substances qui agissent par simple contact (*catalytie*). Il est possible cependant qu'elle appartienne à la classe des *ferments*. On sait que ces corps, en

agissant, s'altèrent et finissent par devenir inactifs; tandis que dans les phénomènes de contact l'agent reste inaltéré, et son activité est constante. Or, on ne parvient plus à isoler la diastase, après qu'elle a agi sur l'amidon ou la dextrine; c'est qu'elle s'est décomposée, et qu'elle a par cela même, changé de nature.

La diastase est une substance quaternaire, dont la composition n'a jamais pu être définitivement fixée. Est-ce faute d'avoir examiné de la diastase pure, ou est-ce que cette matière est, par sa nature, variable? Je ne sais; quoi qu'il en soit, jusqu'à présent, sa constitution chimique est aussi mystérieuse que son action.

Nous avons dit qu'une partie de diastase métamorphose 2000 parties de matière amylacée. Lorsqu'on se sert de ce procédé dans l'industrie, on ne se donne pas la peine de préparer la diastase pure. On se sert d'orge germée moulue (malt), qu'on délaie dans l'eau à + 75°, à laquelle on ajoute ensuite peu à peu, et en agitant, la quantité nécessaire de fécule ou d'amidon. L'opération est terminée lorsque la teinture d'iode ne communique au liquide refroidi qu'une teinte vineuse. Le liquide est alors filtré, et évaporé à consistance de sirop. C'est ainsi que l'on prépare le *sirop de dextrine*.

On fabrique la dextrine, sous forme solide, en se servant simplement de la chaleur. A cet effet, on expose des couches de fécule à une température environ de + 210°. Ce que l'on appelle le *leiocome* est préparé par ce moyen.

Voici le procédé le plus usité pour la préparation de la dextrine, procédé qui a été inventé par M. Payen: on mouille 1000 kilogrammes de fécule avec 300 kilogrammes d'eau aiguisée par 2 kilogrammes d'acide azotique à 36° ou 40° aréométriques : la fécule humide est transportée dans un séchoir à l'air libre, puis dans une étuve dont la température est à + 110° ou 120°.

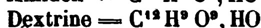
La dextrine préparée par ces deux derniers procédés (chaleur, acide azotique) renferme toujours de la fécule; préparée par la diastase, elle renferme toujours du glucose. Pour l'avoir pure, on traite par l'alcool celle qui a été fabriquée par la diastase : l'alcool dissout le glucose, et ne dissout point la dextrine : on réitère plusieurs fois la même opération, après avoir, à chaque reprise, redissous la dextrine dans l'eau distillée.

La dextrine est insoluble dans l'alcool anhydre : elle est incolore, transparente, amorphe. Elle ressemble à la gomme arabique; elle en a même la composition : mais elle s'en distingue par ce que, traitée par l'acide azotique, elle ne donne jamais d'*acide mucique*. Par l'action de l'eau, et par l'action des acides, elle se transforme en *glucose*, en s'assimilant les éléments de

deux molécules d'eau. Cette propriété constitue son principal caractère distinctif.

La composition chimique de la dextrine est la même que celle de l'amidon :


Amidon $= C^{12} H^{9} O^{9}, HO$


Dextrine $= C^{12} H^{9} O^{9}, HO$

Ainsi que l'amidon, elle forme des combinaisons définies avec des oxydes métalliques, en abandonnant les éléments de l'eau.

Elle est appelée *dextrine* parce que sa dissolution jouit de la propriété de dévier à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée. Beaucoup d'autres substances ont la même propriété, mais la dextrine se distingue par son énergie; énergie, du reste, qu'elle partage au même degré avec l'amidon normal.

Comme elle peut remplacer la gomme dans ses applications industrielles, on conçoit que sa fabrication ait pris un grand développement. Ses applications varient, suivant le procédé d'après lequel elle a été préparée. Pour les pains de luxe, le parou des tisserands, les tisanes mucilagineuses, la bière, le cidre, etc., on préfère la dextrine glucosée; pour les apprêts des tissus, l'épaississement des mordants et des couleurs, on préfère la dextrine amylacée. Une des applications les plus utiles de la dextrine est la confection des bandes agglutinatives propres à consolider et à maintenir la réduction des fractures.

Pour préparer ces bandes, on délaie 100gr de dextrine dans 60cc d'eau-de-vie camphrée, et on ajoute 40cc d'eau : en 2 à 3 minutes le liquide est devenu assez mucilagineux pour servir à enduire les bandes.

Les proportions de dextrine varient avec les surfaces à envelopper.

L'histoire chimique de la dextrine doit nécessairement être très-courte. Comme elle se transforme en glucose avec la plus grande facilité, son étude doit être complétée par l'étude de cette dernière substance.

Nous avons dit qu'en prolongeant l'action des acides ou de la diastase sur la matière amylacée, on obtient du glucose; ce qui revient à dire que le glucose est le résultat de la transformation de la dextrine, puisque ce corps représente le premier changement de l'amidon.

On désigne par le nom de *glucose*, plusieurs substances sucrées, semblables par leur composition chimique, mais souvent différentes par leur constitution moléculaire, puisqu'elles n'exercent

pas également le même degré d'action sur la lumière polarisée. Néanmoins, en mettant à part cette circonstance, qui n'a aucun caractère chimique, on peut considérer comme étant un seul et même corps, la matière sucrée cristallisable, que l'on tire du raisin, du miel, de l'urine des diabétiques, et celle dans laquelle se transforment le ligneux, le sucre de lait, le sucre ordinaire et la dextrine, par suite de l'action des acides.

Tout le glucose livré à la consommation, sous forme solide, ou sous forme granulée, ou bien sous forme de sirop, est préparé par l'action directe de l'acide sulfurique faible sur la fécule.

On procède à la saccharification, en projetant peu à peu, 100 parties de fécule dans 500 parties d'eau à + 100° ou + 104°, et contenant 15 parties d'acide sulfurique normal.

L'opération en grand, se pratique dans des cuves en bois, et l'on emploie une proportion moins forte d'acide sulfurique. Le liquide est chauffé par de petits jets de vapeurs qu'un tuyau en plomb amène au fond des cuves : celles-ci doivent être couvertes, et la vapeur qui s'en dégage doit être dirigée dans une cheminée d'appel. Cette disposition amoindrit beaucoup l'effet désagréable qu'exercent sur le voisinage les émanations de l'huile volatile propre à la fécule. Lorsque la teinture d'iode signale le terme de la réaction, on supprime l'arrivée de la vapeur, et on procède à la saturation de l'acide sulfurique. A cet effet, on introduit peu à peu, dans les cuves, 107 parties de craie pour 100 d'acide sulfurique. Une effervescence se manifeste, l'acide carbonique de la craie se dégage, et il se forme du sulfate de chaux. On reconnaît, par le papier de tournesol, si la saturation est complète. La saturation terminée, on laisse le liquide déposer pendant 12 heures, soit dans les cuves mêmes, soit dans des bassins où on l'aurait introduit tout d'abord. On fait tomber le liquide clair dans des filtres au *noir d'os en grain;* le sirop filtré est dirigé à l'aide de pompes, dans des chaudières chauffées par la vapeur, où il se concentre jusqu'à ce qu'il marque 30° à l'aréomètre de Baumé.

Le sirop ainsi préparé, est propre à être livré aux *brasseurs*, après toutefois qu'il sera resté en repos assez longtemps pour laisser déposer tout le sulfate de chaux qu'il tient en suspension. Si on le décolore encore une fois, en le faisant passer sur du charbon animal en grains, il pourra même être livré aux confiseurs et aux liquoristes.

Si l'on voulait obtenir le glucose sous forme solide, il faudrait concentrer le sirop jusqu'à 40° ou 41° aréométriques, le verser ensuite dans des rafraîchissoirs où la cristallisation commence-

rait, et finalement le faire couler dans des tonneaux où s'achèverait la solidification.

Le *glucose granulé* se prépare avec du sirop marquant 32° aréométriques. On le refroidit rapidement dans des réservoirs, où dans l'espace de 24 heures il dépose beaucoup de sulfate de chaux. Le sirop clair est dirigé dans des tonneaux dont le fond est percé de petits trous bouchés par des clavettes. Pour éviter la fermentation, on verse dans chaque tonneau 2 décilitres de dissolution a ¡ueuse d'acide sulfureux. La cristallisation ne commence qu'au bout de 8 jours. Lorsqu'elle est très-avancée, on retire les clavettes, pour que la partie encore liquide puisse s'écouler. La partie solide est desséchée sur des plaques en plâtre, dans un séchoir où circule un courant d'air à + 25°

Chaque grain de glucose est formé d'un grand nombre de lamelles s'irradiant autour d'un centre commun, et formant ainsi une sorte de sphéroïde hérissé de pointes. Pour avoir le glucose sous forme de cristaux distincts, on le dissout dans l'alcool, et on abandonne la dissolution à une évaporation spontanée. On obtient ainsi des prismes à base carrée. En général, cette cristallisation est difficile à obtenir, et elle est souvent confuse.

Le glucose a une densité de 1,386; la première impression qu'il produit sur la langue, est piquante et farineuse; plus tard une saveur sucrée se manifeste, qui est trois fois moins intense que celle du sucre ordinaire.

Le glucose a pour formule $C^{12} H^{12} O^{12}$ + 2 aq. C'est donc un corps hydraté : en effet, il fond à près de +100°, et perd 0,09 d'eau; quantité qui correspond à 2 équivalents. Le glucose fondu a pour composition $C^{12} H^{12} O^{12}$. Mis en contact avec l'eau, il s'hydrate de nouveau.

En comparant la composition du glucose avec celle de la dextrine, on voit que la transformation d'un corps en l'autre est due à l'assimilation des éléments de deux molécules d'eau.



Dextrine = $C^{12} H^{10} O^{10}$
Glucose = $C^{12} H^{12} O^{12}$ + 2 aq

Tel est donc l'effet produit par tous les agents qui ont le pouvoir de saccharifier la dextrine, effet qui ne dépend que d'une action de présence.

Nous avons dit que le glucose se déshydrate et fond environ à + 100° : nous ajouterons, qu'il sera mollit à + 60, et qu'il noircit au delà de + 150°, en devenant ce que l'on appelle *caramel* ($C^{24} H^{18} O^{18}$) ; il se décompose entièrement entre + 200° et + 220°, et donne des acides noirs.

Le glucose se dissout dans une partie et demie d'eau : il est par conséquent une fois et demie moins soluble que le sucre ordinaire. Ses dissolutions dévient à droite le plan de polarisation. Sous l'influence prolongée de la chaleur et des acides minéraux puissants, très-étendus, les dissolutions glucosiques noircissent, et laissent déposer des matières noires, dont la composition varie suivant la durée de l'expérience. Quelques-unes de ces matières sont solubles dans les alcalis, d'autres ne le sont pas : les dernières semblent provenir des premières : suivant leur nature et leur composition, elles portent le nom d'***humine***, ***ulmine***, ***sacchulmine, acide humique***, ***ulmique***, ***sacchulmique*** : elles représentent tantôt du glucose, moins de l'eau, tantôt du glucose, moins de l'eau plus de l'hydrogène. Avec ces substances brunes, il se forme de l'acide formique ($C^2 H^2 O^4$).

Autant il importe peu de connaître la nature de ces substances, autant il est bon de connaître les causes de leur formation pour les écarter ou les éviter lors de la fabrication du glucose ou du sucre ordinaire.

L'acide azotique très-concentré attaque le glucose, de la même manière que l'amidon et la dextrine, et il donne naissance à un corps explosible (xyloïdine). L'acide azotique ordinaire oxyde le glucose très-promptement ; des vapeurs rutilantes et de l'acide carbonique se dégagent, tandis qu'il se forme de l'acide oxalique ($C^2 HO^4$) : si l'acide azotique est un peu étendu, s'il a une densité de 1,025, son action est plus modérée : la formation de l'acide oxalique est précédée par celle de l'acide ***saccharique*** ou ***oxysaccharique*** ($C^6 H^8 O^8$).

D'après M. Péligot, lorsqu'on verse successivement, et par petites portions, une partie et demie d'acide sulfurique, sur une partie de glucose fondue, il se forme de l'***acide sulfoglucique*** ($C^{24} H^{20} O^{20}, SO^3$). Si l'acide sulfurique est étendu de 10 parties d'eau, et s'il agit à chaud, sous une faible pression, il donne naissance à de l'***acide glucique*** ($C^{12} H^8 O^8, 3HO$) ; sous la pression ordinaire, et en présence de l'air, on obtient une quantité moindre de ce dernier acide, parce qu'il se transforme lui-même en ***acide apoglucique*** ($C^{18} H^{11} O^{10}$). Cette dernière réaction a également lieu, si on remplace l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique.

La transformation du glucose en acide glucique peut être aussi déterminée par les bases. Si l'on verse de la chaux éteinte dans une dissolution de glucose, une grande quantité de chaux se dissout, et il se forme du glucate de chaux. La dissolution exposée à l'air absorbe l'acide carbonique, et abandonne la chaux en

excès à l'état de carbonate de chaux. Dans la liqueur, on ne trouve alors que le nouveau sel, dont l'acide sera rendu libre par l'acide oxalique. L'oxalate de chaux est insoluble, et l'acide glucique est soluble.

Les dissolutions alcalines bouillantes altèrent le glucose et le brunissent, en donnant naissance à des acides noirs. Cette réaction est bonne à connaître, parce qu'elle sert à découvrir le glucose qui aurait été introduit par fraude dans le sucre ordinaire.

M. Péligot est parvenu à combiner le glucose avec plusieurs bases (chaux, barite, strontiane, oxyde de plomb) : il a obtenu ainsi des composés nettement définis, dans lesquels, le plus souvent, 3 molécules de base sont combinées avec 2 de glucose anhydre.

M. Calloud aussi a fait connaître une combinaison de glucose et de sel marin, qu'on prépare en saturant le chlorure de sodium avec une dissolution concentrée de glucose : la liqueur laisse déposer des cristaux qui ont la forme de pyramides doubles à six pans, dont la formule est $C^{24} H^{24} O^{24}$, Na Cl, 2HO. Ainsi, bien que le glucose soit dépourvu de toute réaction, on ne peut lui contester une certaine indifférence chimique, car il se combine avec les bases autant qu'avec les acides et les corps neutres.

Le glucose réduit facilement certains oxydes. Si l'on chauffe une dissolution de glucose, à laquelle on aurait ajouté, ou de l'azotate d'argent, ou du bichlorure de mercure, ou de l'acétate de cuivre, on obtient de l'argent métallique, ou du calomel, ou du protoxyde de cuivre. La réduction de ce dernier oxyde par le glucose a été régularisée par M. Barreswill, de telle sorte qu'elle sert, non-seulement à découvrir la présence du glucose, mais encore à en déterminer la quantité [1].

1. Sous le nom de réactif de Frommherz, on prépare une liqueur bleue intense, en versant du sulfate de cuivre dans une dissolution de potasse et de tartrate de potasse. Cette liqueur, mise en contact avec une très-faible quantité de glucose, se trouble, devient d'abord verdâtre, puis jaune, enfin rouge, et laisse déposer du protoxyde de cuivre : le passage du bleu au rouge est presque immédiat si l'on élève la température. Le phénomène tient en général à la conversion du bioxyde de cuivre en protoxyde : les différentes colorations que l'on observe surtout à froid, sont des effets d'hydratations transitoires du protoxyde même. La coloration rouge est la dernière, et correspond à la déshydratation du protoxyde.

M. Barreswill a profité de cette réaction pour doser le glucose. A cet effet, il prépare une *liqueur d'épreuve*, en dissolvant à chaud 50 gr. de crème de tartre, et 40 gr. de carbonate de soude dans $\frac{1}{3}$ de litre d'eau : il introduit ensuite dans la dissolution 30 gr. de sulfate de cuivre réduit en poudre ; après avoir fait bouillir le mélange, il le laisse refroidir, puis il y ajoute 40 gr. de potasse dissoute dans $\frac{1}{4}$ de litre d'eau : enfin, il étend la masse avec assez d'eau pour en faire le volume d'un litre ; il la fait bouillir de nouveau, et il la conserve dans des flacons imperméables à la lumière. Voici comment on prépare la *liqueur d'épreuve* : on déter-

Les ferments proprement dits, et toutes les substances qui, par leur altération, peuvent devenir des ferments (matières albuminoïdes et matières azotées animales), font subir au glucose, tantôt des décompositions, tantôt des métamorphoses. Ces différents phénomènes sont désignés par le nom collectif de *fermentation ;* mais quoiqu'ils se rapprochent par le fond, ils se séparent par la forme; en sorte que les changements qu'une substance éprouve, sous l'influence des ferments, varient suivant la nature des ferments eux-mêmes : ainsi, nous verrons que le glucose, soumis à l'action de la levure de bière, se décompose en *acide carbonique* et en *alcool*, tandis qu'il se métamorphose en *acide lactique* sous l'action du caséum.

Bien que le glucose cède facilement aux influences décomposantes les plus légères, néanmoins, au point de vue moléculaire, il semble être le plus stable de tous les sucres. Ce qui nous reste à connaître appuiera cette remarque.

Sous le nom de *sucre de fruits*, ou de *sucre incristallisable*, on désigne une matière sucrée liquide qui existe dans les sucs acides des végétaux, et principalement dans les fruits. Pour l'en extraire, on sature avec de la craie le suc acide du raisin, des groseilles, des prunes, etc., etc., puis on le clarifie avec du blanc d'œuf : par une lente évaporation de la liqueur filtrée, on obtient un résidu d'aspect gommeux, très-déliquescent, insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans l'alcool à 33° et dans l'eau. La composition de cette matière desséchée à + 100° est représentée par $C^{12}H^{12}O^{12}$. Cette formule est la même que celle du glucose anhydre; mais tandis que le sucre de fruits dévie à gauche le plan de polarisation, le glucose le dévie à droite.

Le sucre de fruits a la propriété caractéristique de se transformer en glucose. C'est ce qui arrive lorsqu'on l'abandonne pendant longtemps à l'air. Les petits grains blancs qui recouvrent les raisins secs et les pruneaux, cette granulation cristalline qui se forme spontanément dans les vieilles confitures, sont autant d'exemples de cette transformation.

mine, par un essai particulier, quelle est la quantité de glucose nécessaire pour décolorer un volume donné de liqueur chaude; cette détermination faite, on étend la liqueur bleue avec assez d'eau pour que 100 c. c. de liquide puissent être décolorés exactement par un gramme de glucose. Quand on veut faire un essai, on introduit dans une capsule en porcelaine, 100 cc de *liqueur titrée d'épreuve*, qu'on porte à ébullition : on y verse alors peu à peu, et à l'aide d'une burette divisée, la liqueur glucosique à essayer. La portion qui aura été versée contiendra un gramme de glucose.

Il ne faut pas oublier que plusieurs substances neutres se comportent avec ce réactif précisément comme le glucose : nous citerons le sucre de lait, et la *sorbine* de M. Pelouze.

Soumis à l'action de la levure de bière, le sucre de fruits fermente beaucoup plus tôt que le glucose, toutes choses égales d'ailleurs.

Ce n'est pas seulement dans les fruits que l'on trouve cette espèce particulière de sucre; on la trouve aussi dans la sève ascendante du bouleau, dans la sève descendante de l'érable, dans le miel, dans les mélasses.

On pourrait se demander toutefois s'il existe une identité parfaite entre les sucres incristallisables de diverses provenances. Jusqu'à présent, on ne sait rien à cet égard : il est probable qu'il en est d'eux comme de ces sucres cristallisés qui, bien que désignés collectivement sous le nom de glucose, ne diffèrent pas moins entre eux sous le rapport de leur constitution moléculaire.

Il existe une troisième espèce de sucre qui a la même composition que le sucre incristallisable et le glucose fondu, et dont il diffère par plusieurs caractères parfaitement tranchés. Je veux parler de la *lactine* (*lactose*, *sucre de lait*).

On prépare cette substance en évaporant le sérum du lait ordinaire (petit-lait). On la trouve dans le commerce sous la forme de grappes grenues : elle cristallise en prismes incolores à 4 pans, terminés par des sommets à 4 faces. Sa composition est représentée par $C^{24}H^{24}O^{24}$: elle peut devenir $C^{24}H^{22}O^{22}$, ou bien $C^{24}H^{19}O^{19}$, suivant qu'on chauffe la lactine à $+ 120°$ ou à $+ 140°$: dans le premier cas, cette substance perd 0,053 d'eau sans fondre; dans le second cas, elle en perd 0,124, et fond en un liquide incolore.

La lactine est soluble dans 6 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante : elle ne se dissout ni dans l'alcool ni dans l'éther. Voilà déjà un premier caractère qui sert à la distinguer des espèces précédentes, car le glucose et le sucre incristallisable sont solubles dans l'alcool.

L'acide azotique attaque la lactine et la décompose en différents produits, dont l'un des plus considérables est l'*acide mucique*. Ce mode de décomposition constitue un caractère distinctif qui ne permet pas de confondre la lactine avec aucune autre espèce de sucre. Il n'y a que l'acide pectique et les gommes qui, dans les mêmes circonstances, donnent naissance à de l'acide mucique.

Voici les points de rassemblance qui existent entre les sucres et la lactine.

Rappelons d'abord sa neutralité, sa saveur sucrée, et sa composition, qui est représentée par du charbon et de l'eau : en outre, la lactine dévie à droite le plan de polarisation; dissoute dans

l'eau et chauffée avec un acide faible, elle se transforme en glucose (nous verrons que le sucre de canne en fait autant). Soumise à l'action des principes albuminoïdes, la lactine se métamorphose en acide lactique ($C^{12}H^{10}O^{10}, 2HO$); mais cet acide agissant à son tour sur la lactine non encore modifiée, la transforme en glucose. De ce moment, apparaissent les phénomènes de fermentation propres à cette dernière espèce de sucre, phénomènes qui varient selon la nature des ferments.

Les usages de la lactine sont très-bornés. Les médecins considèrent cette substance comme un adoucissant. Elle est employée comme excipient des médicaments homœopathiques : elle entre dans quelques dentifrices.

Par le mot *sucre*, on désigne généralement le produit de la canne à sucre et de la betterave. L'énorme consommmation de cette matière [1] nous oblige à parler de sa fabrication.

Commençons par le procédé généralement suivi pour extraire le sucre de la betterave.

L'espèce de betterave que l'on destine à cet usage est la betterave dite de *Silésie :* la plus riche est la variété à collet rose. La culture de cette racine est très-profitable à l'agriculture, en ce sens qu'elle n'appauvrit pas le sol : en effet, le seul produit qui est exporté des champs où elle a été cultivée, se compose de carbone, hydrogène et oxygène (sucre) : or, la plante trouve tou-

1. D'après les calculs de M. Payen, la consommation européenne s'élève presque à 700 millions de kilogrammes, et la production dans le monde entier, s'élève environ à un milliard. Voici le tableau de la consommation particulière à chaque nation européenne :

Noms des pays.	Millions d'habitants.	Millions de kilogrammes.	Kilogrammes par tête.
Angleterre	16,250	253	15
Écosse	2,630	40	15
Irlande	8,250	21	2,5
Belgique	7,200	21,5	3
Hollande	3,000	24	8
France	26,000	120	3,33
Espagne	14,000	43,5	3,12
Suisse	2,200	6,5	3
Portugal	3,500	8,17	
Danemark	2,000	5	2,5
Pologne	8,000	20	
Prusse	15,000	28	1,8
Suède et Norvége	4,000	6	1,5
Italie	19,000	19	1
Autriche	36,000	32,5	0,9
Russie	40,000	20	0,5
	210,400	668	3,175

jours en abondance de ces principes ailleurs que dans les engrais. Tout ce que la betterave renferme de minéral ou d'azote reste, ou retourne dans le sol; en sorte que celui-ci n'en est pas épuisé. En effet, la portion effilée de la racine, qui atteint souvent la longueur de deux mètres, reste dans la terre, l'ameublit et la rend perméable; les feuilles, et tout ce qui n'est pas matière sucrée, s'ajoutent directement ou indirectement aux engrais; ce qui manque contribue à alimenter le bétail et à produire, par conséquent, de la force, de la chair et de la graisse. La culture de la betterave n'est utile qu'autant qu'elle entre dans un assolement, et qu'elle se reproduit par conséquent à longs intervalles dans la même localité. S'il en était autrement, les insectes et les plantes parasites, vivant aux dépens de la betterave, prendraient un grand développement et compromettraient gravement les récoltes.

On arrache les betteraves lorsqu'elles ont acquis tout leur développement, on met à part celles qui sont endommagées et toute la partie de la racine qui, étant sortie de terre, portait des feuilles. Les betteraves endommagées ne se conservent pas, la partie de la racine qui porte des feuilles est fibreuse, résistante, et renferme au centre une moelle qui ne contient que des sels et point de sucre. Les betteraves, ainsi émondées, sont transportées dans des *silos*, où elles séjournent jusqu'au moment où elles seront soumises au traitement que nous allons décrire.

Après avoir nettoyé et lavé les betteraves, on les soumet à l'action d'une râpe, ou *cylindre dévorateur*, semblable, à quelques égards, à celui qui sert pour l'extraction de la fécule. La pulpe est renfermée dans des sacs en tissu de laine, que l'on empile en y intercalant des plaques ou claies métalliques; on comprime d'abord ces piles avec une presse à vis; ensuite on les fait passer sous une presse hydraulique, où elles subissent une pression plus considérable, mais toujours graduelle. On retire ainsi 75 à 80 parties de jus pour 100 parties de betterave. Ce liquide s'altère facilement, car il renferme des principes albuminoïdes qui jouent vis-à-vis de la matière sucrée le rôle de ferment [1]. On se hâte de l'épurer pour le concentrer ensuite à l'aide de l'évaporation.

Comme il ne nous appartient pas de faire l'historique des per-

1. Voici la composition moyenne du jus de betterave :

Eau	83,5
Sucre	10,5
Matières albuminoïdes	1,5
id. organiques et sels minéraux	4,5
	100,00

fectionnements apportés à la fabrication du sucre de betterave, nous nous bornerons à décrire le procédé de M. Rousseau, procédé qui semble destiné à l'emporter sur tous les autres. Nous en emprunterons les principaux détails à M. Payen, qui, le 21 octobre 1850, fit à l'Académie des sciences un rapport sur ce sujet.

Pour épurer (déféquer) le jus, on le chauffe à + 55° et on le fait entrer dans une chaudière à double fond, dont vous voyez ici une coupe (fig. 91). A, capacité destinée à contenir le liquide sucré. B, double fond : *f*, tube communiquant avec un générateur et amenant la vapeur dans le double fond : *g*, tube qui permet la sortie de l'air dès la première arrivée de la vapeur : *l*, tube de sortie pour l'eau provenant de la vapeur condensée : *hi*K, robinet d'écoulement pour le liquide de la chaudière A. Pour chaque mille litres, on ajoute peu à peu 130 à 140 litres d'eau, tenant en suspension à peu près 25 kilogrammes de chaux ; le mélange est chauffé environ à + 95°. Il se forme des écumes d'une couleur verdâtre, et le liquide s'éclaircit; celui-ci est ensuite soutiré par le robinet *hi*K et filtré sur du noir animal en grain. Le jus limpide, mais légèrement jaune, est porté dans une seconde chaudière à déféquer, semblable à la précédente et communiquant avec une source de gaz acide carbonique. Cette figure (fig. 92) va vous donner une idée de l'ensemble de l'appareil.

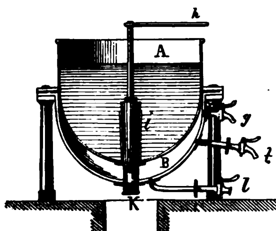


Fig. 91.

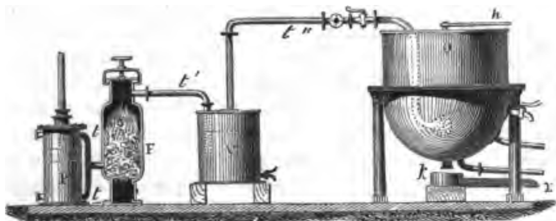


Fig. 92.

Avant de vous dire ce qui doit s'y passer, examinons ce qui a eu lieu dans l'autre chaudière.

L'addition d'une grande quantité de chaux au jus a pour objet, non-seulement de coaguler et de rendre insolubles les substances

étrangères au sucre, mais de former une combinaison avec le sucre lui-même. Celui-ci, combiné avec la chaux (sucrate de chaux), résiste mieux aux causes d'altération et donne moins de déchet dans le courant du travail.

C'est donc du sucrate de chaux qui se trouve dans la chaudière O. On se propose de le décomposer par l'acide carbonique; cet acide formera du carbonate calcaire avec la chaux, et le sucre deviendra libre.

A cet effet, au moyen de la pompe P, on lance de l'air par le tube *t t*, au-dessus de la grille du four clos F, chargé de charbon de bois et de coke. Il se forme de l'acide carbonique qui, par *t'*, passe dans le vase laveur V, où il dépose les cendres qu'il entraîne : de là, il se dirige, par le tube *t''* terminé en pomme d'arrosoir, dans la chaudière O. Comme le sucrate de chaux est visqueux, il donne lieu à une mousse fort abondante; mais à mesure que sa décomposition avance, la mousse diminue, et enfin elle cesse de se produire. Dès que la saturation est complète et que toute viscosité a disparu, on porte à l'ébullition le liquide trouble pour dégager l'excès d'acide carbonique; on le fait ensuite couler par le robinet K (que fait mouvoir la tige *h*) et il se jette ainsi sur un filtre à noir animal. Le carbonate de chaux qui est suspendu dans le liquide, étant grenu, n'entrave point la filtration.

Le jus, presque incolore, est conduit aux chaudières d'évaporation; elles sont chauffées à l'air libre par une grille tubulaire maintenue à 3 centimètres du fond, et dans l'intérieur de laquelle circule de la vapeur.

Comme l'altération du sirop (jus concentré) est d'autant plus grande que la température est plus élevée et plus prolongée, ce mode d'évaporation a été remplacé par l'évaporation dans le vide. Dans ce cas, la concentration étant plus prompte et la chaleur moins élevée, les causes de déchet sont amoindries.

Dès que le sirop marque 30° ou 31° à l'aréomètre, il est versé une seconde fois sur des *filtres à noir*, d'où il sort blanc et limpide; on le soumet à une nouvelle cuite : lorsque, par certains indices [1], on juge que cette cuite est suffisante, on fait passer le sirop dans un *rafraîchissoir* ou dans un *réchauffoir*, suivant qu'il a été cuit à l'air libre ou dans le vide. Dans ce dernier cas, on doit élever à + 80° la température du sirop, car n'étant pas très-chaud lorsqu'il sort de l'appareil d'évaporation, il commen-

1. On reconnaît que la *cuite* est terminée, lorsque après avoir déposé une goutte de sirop entre le pouce et l'index, et qu'on écarte brusquement les deux doigts, on observe un fil qui se casse et se replie sur lui-même en formant un crochet. C'est ce que l'on appelle l'*épreuve au crochet*.

cerait à cristalliser de suite, ce qui serait un inconvénient. Dès que la température est descendue à + 55° ou à + 50°, on verse le sirop dans de grandes formes coniques en terre cuite ou en métal, posées sur leur pointe, qui est percée et bouchée avec un tampon de linge mouillé. Des cristaux apparaissent bientôt; ils augmentent de telle sorte, qu'après vingt-quatre à trente-six heures la cristallisation est terminée : on enlève le tampon et on opère ainsi l'*égouttage*.

Quelle que soit la durée de cette dernière opération, une certaine quantité de sirop reste toujours dans la masse cristalline. Ce sirop, qu'on appelle *mélasse*, lui communique une teinte jaune et l'empêche de sécher. On écarte ce double inconvénient par le *clairçage*. Cette opération consiste à remplacer la mélasse par de la *clairce*, c'est-à-dire par une dissolution concentrée de sucre pur. Pour cela, on verse sur chaque pain, encore contenu dans sa forme, une certaine quantité de clairce; à mesure que celle-ci pénètre dans le pain, elle chasse devant elle la mélasse et la force à s'égoutter; comme on verse de la clairce plusieurs fois de suite, on finit par obtenir une épuration complète du sucre. Les pains sont alors retirés de leurs formes, puis desséchés dans des étuves.

Les premières mélasses (sirops d'égoût et de clairce) sont fluides et peuvent subir successivement quatre et même cinq cuites, en donnant chaque fois des cristaux faciles à égoutter. Leur clairçage est également facile, si on l'opère au moyen de l'ingénieux appareil à force centrifuge, inventé par M. Sérigue.

Comme cette invention a rendu un véritable service à l'industrie sucrière, je crois utile de vous en dire quelques mots.

Depuis nombre d'années, certains blanchisseurs remplacent, par une vive rotation, le *tordage* des étoffes mouillées : de cette manière, l'eau interposée dans les mailles des tissus est chassée au loin par la force centrifuge.

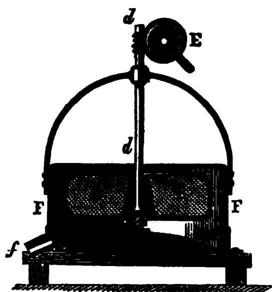


Fig. 93.

L'idée fondamentale de l'invention de M. Sérigue est la même que celle de l'appareil des blanchisseurs. Cette coupe verticale, suivant l'axe (fig. 93), va vous le montrer.

L'axe *d d* se meut, en vertu de l'engrenage E, avec une vitesse de 1200 tours à la minute. Il entraîne, dans son mouvement de rotation, la cage en bronze B B. Supposez que celle-ci soit pleine d'une matière solide, imprégnée d'un

liquide quelconque : il est évident que ce liquide, par l'action de la force centrifuge, jaillira au dehors à travers les parois de la cage, ira se jeter contre l'enveloppe en fonte FF, et s'écoulera par *f*. C'est ce qui arrive, lors qu'on y met du sucre non encore égoutté. En une minute, cet égouttage forcé épure mieux les sucres de deuxième, troisième et quatrième cuite, que ne pourrait le faire, en quinze jours, l'égouttage spontané, marchant dans les meilleures conditions. On peut, sans désemparer, effectuer un ou deux, et même trois clairçages, si l'on introduit autant de fois de la clairce de plus en plus pure dans la cage BB.

Au dire de M. Payen, on parvient ainsi à égoutter et claircer trois fois le sucre dans l'espace de cinq minutes, tandis qu'autrement les mêmes opérations auraient duré de dix-huit à quarante-cinq jours, suivant la viscosité du sirop.

La fabrication du sucre de betterave, telle que je viens de la décrire, résume tous les perfectionnements que l'on a introduits dans cette industrie depuis sa naissance : aussi la quantité des mélasses y est très-restreinte, la marche des opérations rapide, les produits très-beaux. De ces trois avantages, le plus important est le premier, parce qu'il se rattache à une plus grande production. Tout le sucre qui se modifie pendant les cuites, et toute cette portion qui est rendue incristallisable par son association intime avec le sucre altéré, constituent une véritable perte pour le fabricant : or, le déchet est singulièrement réduit, lorsqu'on pratique les procédés perfectionnés. Nous en verrons le motif quand nous en serons à l'étude des propriétés chimiques du sucre ordinaire.

Je vais parler maintenant de la production du sucre colonial.

Aux colonies, on extrait généralement le sucre du roseau nommé *arundo saccharifera*, et notamment de la canne d'Otaïti. Cette plante est une graminée qui contient plus de sucre et moins de matières étrangères que les autres plantes saccharifères. Voici la composition moyenne de la canne fraîche.

Eau	71,04
Sucre	18,00
Ligneux	9,56
Principes albuminoïdes	0,55
Principes gras	0,37
Sels et silice	0,48 [1]
	100,00

1. Les cendres analysées par M. Berthier sont formées :

de silice	68
alcali	22
chaux	10
	100

La quantité du sucre qu'on tire de la canne ne représente guère la moitié de ce qui y est contenu. Cela tient principalement à deux causes : à la difficulté d'extraire la plus grande partie du jus, et à la promptitude avec laquelle le jus s'altère. Les perfectionnements introduits dans la fabrication du sucre indigène, ont exercé une certaine influence sur l'industrie sucrière des colonies, qui commence déjà à abandonner ses anciens procédés.

Je ne m'appliquerai donc pas à vous décrire ces procédés grossiers destinés à disparaître : d'un autre côté, je me répéterais, si je vous parlais des moyens perfectionnés nouvellement introduits, puisque, dans le fond, ils sont les mêmes que ceux que l'on pratique en Europe : je ne fixerai votre attention que sur quelques détails de la fabrication coloniale, détails qui se rattachent à la nature de la matière première que l'on y emploie.

Lorsque la canne a pris tout son développement (ce qui a lieu au bout de 12 à 15 mois), elle a la forme d'une tige ronde droite, de 3 à 4 mètres de hauteur et de 3 à 4 décimètres de diamètre. Elle porte des nœuds séparés régulièrement les uns des autres par une distance de 8 à 12 centimètres. De son sommet s'élance un jet allongé (*flèche*) terminé par des fleurs sous forme d'une panicule argentée.

Pour faire la récolte, on coupe la tige très-près de la racine, on lui enlève la flèche, les feuilles du sommet et les 4 premiers nœuds du haut [1], puis on la porte au moulin.

Dans les usines arriérées, cet appareil consiste en deux gros cylindres en pierre qui portent des engrenages également en pierre, au moyen desquels le mouvement est transmis d'un cylindre à l'autre. Dans les usines en progrès, on lui a substitué des presses à trois cylindres verticaux en fonte, chauffés à l'intérieur et mus par un cours d'eau, ou par le vent ou par la vapeur. Leur disposition est telle que la canne qui leur est soumise supporte une pression lente et croissante; de sorte que le jus (*vesou*) s'écoule avec facilité et en plus grande abondance.

Au moyen de cette presse (inventée par M. Payen), on obtient 60 à 65 kilogrammes de jus pour 100 kilogrammes de canne, tandis que par les anciens moulins, on en extrait à peine 50.

Le jus, en sortant de la presse-Payen, coule par une rigole dans un bassin à double fond, où il est chauffé au-dessus de + 50°, pour qu'il ne s'altère pas : de ce bassin, il passe dans la chaudière

1. Cette dernière partie retranchée sert à faire des boutures et à alimenter les animaux.

à déféquer[1], ensuite dans un filtre à noir en grains. En sortant du filtre, le jus marque 9° (Baumé) : on le concentre jusqu'à 16°, en le faisant couler sur le *serpentin condenseur*, chauffé par la vapeur des chaudières à cuire dans le vide; puis on l'introduit dans ces mêmes chaudières, où il est encore condensé jusqu'à 25°. On le filtre sur du noir et on le rentre dans les mêmes chaudières où il se condensera de nouveau jusqu'au point qui correspond à l'essai au *crochet*. Le reste de la fabrication est pareil à ce que l'on pratique pour le sucre de betterave.

Par ce procédé, les fabricants des colonies retirent un tiers de plus de sucre que par l'ancien procédé, qui consiste à concentrer le jus à l'air libre et au feu direct, en le faisant passer successivement dans 5 chaudières (*équipage*). La canne, traitée par l'ancienne méthode, ne donne que $\frac{1}{3}$ du sucre qu'elle contient; par les méthodes européennes, elle en donne $\frac{2}{3}$: en outre, le produit étant plus beau, sa valeur est plus élevée de $\frac{1}{10}$.

Bien qu'une partie du sucre de canne soit consommée à l'état brut (cassonade), néanmoins il doit être raffiné, ainsi que le sucre de betterave, avant d'être livré à la consommation[2]. A cet effet, les raffineurs le mêlent avec du sucre indigène, pour détruire l'acidité de l'un par l'alcalinité de l'autre[3]. Le mélange (assorti d'après les nuances et les différentes qualités des sucres bruts) est introduit dans une chaudière où se trouve l'eau chaude qui doit le dissoudre. On verse dans la dissolution 5 kilogrammes de noir animal fin pour chaque quintal de sucre, et on pousse le liquide à l'ébullition; on ajoute ensuite du sang (1 à 2 pour 100 de sucre) délayé dans 5 fois son volume d'eau.

Le sérum du sang, qui peut être considéré comme une dissolution de blanc d'œuf, se comporte comme ce dernier lorsqu'il est exposé à la chaleur. Il se coagule et forme une espèce de réseau qui emprisonne dans ses mailles toute parcelle solide que le liquide tient en suspension : d'un autre côté, le noir animal absorbe les matières colorantes, aromatiques et calcaires.

La dissolution bouillante passe dans des caisses rectangulaires

1. La quantité de chaux qu'on emploie aux colonies, pour la défécation, ne dépasse guère 0,3 pour 1000 de jus.

2. D'après les expériences de M. Péligot, les sucres bruts qui, sous le nom de *bonne quatrième*, servent le plus aux transactions commerciales, ne renferment en moyenne que 93 $\frac{2}{c}$ de sucre réel.

3. Outre que les cassonades ne peuvent pas renfermer de chaux, la quantité qu'on en met dans le *vesou* étant minime, elles éprouvent pendant le transport une légère fermentation qui les rend un peu acides, et altère en même temps une certaine portion de sucre. Aussi est-il rare que la cassonade ne réduise quelque peu le réactif de Frommerhz.

en cuivre où se trouve un grand nombre de chausses en toile pelucheuse et tellement disposées, que la filtration s'opère sur une grande surface et de dehors en dedans. Le noir qui reste dans les caisses, est lavé et vendu comme engrais sous le nom de *noir des raffineries*.

La liqueur sucrée limpide et encore chaude est soumise immédiatement à une nouvelle filtration à travers le *noir en grains*, puis le sirop, presque complétement décoloré, est amené dans les chaudières de cuite, où il se concentre sous la double influence de la chaleur et du vide. Les opérations ultérieures sont, à quelques détails près, semblables à celles que nous avons décrites en parlant de la fabrication du sucre de betterave : cependant le *clairçage* est remplacé par le *terrage*. Voici en quoi consiste cette dernière opération.

Lorsque l'égouttage est terminé, un ouvrier laboure la base du cône de sucre (la patte) qui est contenu dans la forme, et y dépose une couche de sucre très-blanc : il couvre ensuite cette couche avec une galette d'argile détrempée avec de l'eau, et épaisse de 2 à 3 centimètres. L'eau de l'argile s'infiltre dans le cône et se sature de sucre pur : cette dissolution saturée pénètre de plus en plus dans la masse cristalline et chasse devant elle le sirop coloré (mélasse) dont cette dernière est mouillée. Après 7 à 8 jours de terrage, la pâte argileuse a pris de la consistance et on peut alors la détacher assez facilement : un second terrage suffit, pour avoir le sucre que l'on appelle *raffiné*.

Vous aurez quelquefois observé que certains morceaux de sucre rendent l'eau trouble et presque laiteuse. Cela est dû à de l'argile et par conséquent à un mauvais terrage. En effet, cet inconvénient n'a jamais lieu avec des sucres qui sont sortis de certaines raffineries où l'on a la bonne habitude d'interposer un linge mouillé entre la base du cône et la pâte argileuse.

Malgré tous les soins que l'on apporte à la fabrication et au raffinage du sucre, malgré tous les progrès que la science a fait faire à cette industrie, il est impossible qu'il ne se forme pas une certaine quantité de *mélasse*. Bien que cette matière soit utilisée par le fabricant, il n'est pas moins vrai qu'elle est la cause d'une perte, et qu'elle se forme aux dépens du produit principal que l'on cherche. Les mélasses, provenant de la fabrication indigène, peuvent servir à faire de l'alcool ; celles qui proviennent de la fabrication exotique, servent à faire du rhum : leurs résidus donnent des cendres très-alcalines. Cependant, les mélasses renferment plus de la moitié de leur poids de sucre cristallisable, dont l'extraction résoudrait un des plus beaux problèmes de l'industrie sucrière.

Des essais faits sur une grande échelle, par M. Dubrunfaut, semblent promettre la solution de ce problème. Ce savant ajoute aux mélasses une quantité convenable de soude et de sulfure de barium : de cette manière, il détermine un précipité de *sucrate de barite* que plus tard l'acide sulfureux décomposera en sulfite de cette base et en sucre pur. Il paraît qu'on peut arriver au même résultat au moyen de la chaux, ce qui serait plus économique.

Le sucre pur, quelle que soit sa provenance [1], cristallise en prismes rhomboïdaux à sommets dièdres : sa densité est 1,60 : il est incolore, inodore et transparent : c'est ainsi qu'il se présente lorsqu'il porte le nom de *sucre candi*. Le sucre en pain est formé de petits cristaux agglomérés, dont il ne serait pas aisé de démêler la forme. Soumis au choc ou à la friction, il devient phosphorescent : râpé, il acquiert un léger goût de sucre brûlé, occasionné probablement par la chaleur que dégage le frottement. Une partie d'eau froide dissout 3 parties de sucre : l'eau chaude en dissout une quantité plus considérable. Le sucre est insoluble dans l'alcool absolu froid et il se dissout dans 4 parties d'alcool à 83° centésimaux. Ses dissolutions dévient à droite le plan de polarisation de la lumière polarisée.

La composition du sucre est représentée par la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$. Il ne diffère donc du glucose anhydre que par les éléments d'une molécule d'eau de moins, et il tient le milieu entre la dextrine et le glucose : en effet

Dextrine........ $= C^{12}H^{10}O^{10}$
Sucre.......... $= C^{12}H^{11}O^{11}$
Glucose anhydre. $= C^{12}H^{12}O^{12}$

En voyant cette progression, on serait tenté de croire que la dextrine ne devient jamais glucose qu'après s'être transformée en sucre : mais il n'en est rien, ou du moins on n'a jamais pu constater ni cette transition, ni le retour du glucose à l'état de sucre.

Le sucre peut perdre les éléments de deux molécules d'eau en se combinant avec deux molécules d'oxyde de plomb ; de sorte que ceux qui verraient dans ce fait un déplacement d'eau pourraient admettre que la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$ représente le sucre hydraté $C^{12}H^{9}O^{9} + 2$ aq. Mais nous avons l'habitude d'attacher au mot

1. Le sucre est tiré principalement de la betterave et de la canne ; mais il en existe aussi dans la tige du maïs, les noix de coco, les châtaignes, la sève du palmier, de l'érable, du bouleau, dans les melons, les patates douces, les carottes, les citrouilles, les ananas, et dans la plupart des fruits des tropiques.

hydratation une idée qui ne serait pas applicable dans l'espèce, puisque ces deux prétendues molécules d'eau ne peuvent être éliminées par aucune force physique. Effectivement, si l'on chauffe du sucre jusqu'à + 215° ou à + 220°, il perd bien deux équivalents d'eau, mais il se transforme en un corps noir, que l'on appelle *caramel*, qui n'a plus de saveur sucrée, qui est déliquescent et incapable de fermenter. Il en est tout autrement du sucre combiné avec l'oxyde de plomb ($C^{12} H^9 O^9$, 2 Pb O) : dès qu'il sort de sa combinaison (ce qui ne peut avoir lieu que par voie humide), il s'assimile les éléments de l'eau qu'il avait perdus, et reparaît avec tous ses caractères primitifs. Il faut en conclure que le sucre agit sur l'oxyde de plomb de la même manière qu'agirait un acide normal ; s'il change une partie de son hydrogène et de son oxygène contre des quantités équivalentes d'oxyde de plomb, cela ne prouve pas que les deux éléments qu'il abandonne y préexistent sous forme d'eau.

Chauffé au-dessus de + 160°, le sucre fond en un liquide visqueux, qui, en se refroidissant, se solidifie en une masse vitreuse transparente : c'est le *sucre d'orge*. Le temps rend opaque cette masse vitreuse, par suite d'une cristallisation radiée qui part de la circonférence et va au centre. Ce changement est un phénomène moléculaire, une espèce de dévitrification sans formation d'aucun nouveau produit : le sucre d'orge opaque a la même composition que le sucre d'orge vitreux. Les confiseurs retardent ce changement, en ajoutant un peu de vinaigre au sucre fondu.

Si l'on entretient, pendant longtemps, le sucre en fusion, à la température de + 180°, il devient incristallisable, et, par la manière dont il se comporte vis-à-vis de la lumière polarisée, on dirait qu'il se transforme en sucre de fruits. C'est encore une modification semblable qu'il éprouve lorsque, dissous dans l'eau, il est soumis à une longue ébullition. Il refuse alors de cristalliser, et si on l'abandonne à l'action du temps, il donne naissance à du glucose solide. Cette altération est singulièrement retardée par la présence des alcalis.

Le sucre qui a subi l'action des acides dévie à gauche le plan de polarisation, et il porte alors le nom de *sucre interverti*. Ce changement indique que les acides lui font éprouver une profonde modification moléculaire : tout porte à croire qu'il passe à l'état de sucre de fruits, d'autant plus qu'en vieillissant, le sucre interverti se transforme en glucose cristallisé. Les confitures en offrent souvent l'exemple ; le sucre qui sert à leur confection, subissant l'action lente des acides végétaux, devient en grande partie incristallisable, puis, à la longue, il se convertit en glucose. Les cristallisations

grenues des vieilles confitures ne sont donc que du glucose qui s'est formé, ainsi que nous venons de le dire.

Il est inutile de parler de l'action des acides concentrés sur le sucre, puisque, après l'avoir interverti, les effets de leur action ultérieure sont les mêmes que ceux auxquels ils donnent lieu lorsqu'ils agissent sur le sucre de fruits et le glucose.

Les alcalis et les oxydes terreux se combinent avec le sucre et forment des sucrates, qui sont plus stables à chaud que les composés correspondants du glucose. En effet, si l'on chauffe une dissolution de sucre à laquelle on aurait ajouté de la potasse, elle ne se colore pas, tandis que le contraire arrivera si l'on opère avec du glucose, ou avec du sucre incristallisable [1].

Les sucrates les plus importants sont les sucrates de chaux et de barite : le premier joue un grand rôle dans la fabrication du sucre de betterave ; le second dans le traitement des mélasses. On ne connaît qu'un sucrate de barite ($BaO, C^{12} H^{11} O^{11}$), tandis que l'on connaît plusieurs sucrates de chaux. Celui que l'on obtient en faisant digérer, dans une dissolution de sucre, de la chaux éteinte, semble être un mélange de plusieurs sucrates ; quoi qu'il en soit, cette liqueur (qui sert avec tant de succès pour le dosage de l'azote) a la curieuse propriété de se troubler à chaud, de devenir presque gélatineuse, et de reprendre, en se refroidissant, sa fluidité et sa transparence [2].

Tous ces sucrates jouissent de la propriété de dissoudre des oxydes, et même des sels par eux-mêmes insolubles, le carbonate de chaux, par exemple. Cela explique pourquoi, en présence du sucre, certains oxydes métalliques ne peuvent être précipités de leurs dissolutions par les alcalis.

Le sucre réduit à chaud les mêmes sels solubles que réduit le glucose ; et, comme son action est beaucoup plus lente, il est permis de croire qu'elle ne se manifeste qu'après que le sucre s'est modifié sous l'influence de l'ébullition.

Le sucre se combine aussi avec des matières salines, entre autres avec les chlorures alcalins. Le sucrate de chlorure de so-

1. On a profité de cette différence pour découvrir si les cassonades sont fraudées avec du glucose. Il suffit qu'elles en contiennent 5 $\frac{0}{0}$ pour que la coloration soit fort intense. Il y a des cas cependant, où cette coloration ne prouverait point la fraude, car le sucre de canne qui aurait été chauffé environ à + 200°, présenterait encore la même réaction, quoiqu'on n'y eût pas ajouté la moindre portion de glucose. C'est ce qui arrive pour les cassonades qui ont été soumises à une certaine opération à l'effet de les rendre moins colorées.

2. M. Dubrunfaut a observé que le sucre des sucrates monobasiques ($CaO, C^{12} H^{11} O^{11}$) et bibasiques de chaux [$(CaO)^2, C^{10} H^{11} O^{11}$] perd en partie la faculté de dévier le plan de polarisation ; il en est de même pour les sucrates alcalins, mais non pour les sucrates de barite et de strontiane.

dium est très-déliquescent, et a pour formule $NaCl, 2C^{12}H^{11}O^{11}$.

Enfin, sous l'influence des ferments, le sucre se comporte comme le glucose et le sucre de fruits, parce qu'il ne réagit qu'après avoir subi une modification moléculaire. Grâce aux expériences de M. Mitscherlich et de M. Dubrunfaut, il ne reste plus le moindre doute à cet égard. Le sucre ordinaire n'entre en fermentation qu'après être passé à l'état de *sucre interverti*, c'est-à-dire un sucre analogue à celui de fruits.

Les propriétés que nous venons de passer en revue nous expliquent toute la partie théorique de la fabrication du sucre. Nous avons vu, en effet, que le meilleur procédé de fabrication est celui qui fait intervenir un excès de chaux : cela est dû à ce que cette terre alcaline, outre qu'elle n'altère aucunement le sucre par elle-même, le met à l'abri de l'action décomposante de l'eau et de la chaleur [1]. C'est encore pour amoindrir les effets fâcheux de l'action prolongée de ces deux agents, que l'on évapore les sirops dans le vide ; car, par ce moyen, la concentration se fait plus rapidement et à une plus basse température. Nous comprenons maintenant pourquoi on chauffe à + 55° le vésou et le jus de betterave immédiatement après leur extraction : c'est que cette température est suffisante pour paralyser l'action que les principes albuminoïdes du jus exerceraient sur la matière sucrée. Malgré toutes ces améliorations, on n'évite pas la formation des mélasses. Il ne peut pas en être autrement, car toutes ces intelligentes précautions amoindrissent les effets, mais elles n'éliminent point les causes. Ainsi, la concentration des sirops ne pourra se faire qu'à l'aide de la chaleur, et on ne pourra empêcher que la quantité de sucre contenue dans le jus de la canne et de la betterave ne soit très-faible relativement à la quantité d'eau. Quoi qu'on fasse, l'eau et la chaleur réunies altéreront toujours le sucre dans une mesure quelconque. Ajoutons que, dans le *vesou* autant que dans le jus de la betterave, il existe des sels, et notamment des chlorures ; or, nous savons que ces substances donnent naissance, en se combinant avec le sucre, à des composés déliquescents : ce sont précisément ces composés qui constituent, pour ainsi dire, la base inévitable des mélasses, distraient une partie de sucre non altéré, et empêchent une autre partie de cristalliser. Cela explique pourquoi la moitié du poids de la mélasse est représentée par du sucre cristallisable. On conçoit enfin

1. M. Dubrunfaut a constaté qu'une dissolution de sucre, bouillie pendant 48 heures avec $\frac{1}{2}$ équivalent de chaux, n'a pas subi la moindre altération, tandis qu'une pareille dissolution, bouillie sans chaux, toutes choses égales d'ailleurs, ne contenait plus de sucre après 12 heures d'ébullition.

pourquoi les cassonades des colonies renferment souvent du sucre incristallisable, et pourquoi elles ont parfois une légère réaction acide. C'est qu'on évite difficilement que de faibles quantités de matières azotées animales n'entrent dans les cassonades avant leur emballage: sous l'influence de l'humidité, de la chaleur et du temps, ces matières azotées deviennent de véritables ferments qui provoquent une fermentation acide : les produits de cette fermentation agissent à leur tour sur une portion de sucre non altéré, et l'*intervertissent*.

En définitive, les points culminants de l'histoire du sucre ordinaire sont la résistance que le sucre oppose à l'action des alcalis, et sa facile interversion moléculaire. On pourrait dire que l'étude chimique des matières sucrées est résumée tout entière dans celle du glucose, ou encore mieux dans celle du sucre de fruits.

Je ferai remarquer, en terminant, que nous n'avons compris, dans notre étude, que les substances sucrées pouvant, sous l'action des ferments, subir la fermentation alcoolique : celles qui peuvent être assimilées aux sucres, soit par leur goût (*mannite*), soit par leur goût autant que par leur composition (*dulcose*, *inosite*), mais qui ne peuvent pas fermenter, seront examinées dans une autre occasion.

Comme de tous les faits que nous venons d'observer, le plus remarquable est celui qui se rapporte à l'action des ferments, nous lui consacrerons une partie de la leçon prochaine.

XXIIIe LEÇON.

FERMENTATION ALCOOLIQUE. — ARTS QUI S'Y RATTACHENT.

SOMMAIRE. — Fermentations et ferments. — Miasmes. — Étude spéciale de la fermentation alcoolique. — Arts qui s'y rattachent. — Fabrication du pain, du vin, du cidre, du poiré et de la bière. — Distillation des liqueurs fermentées.

Messieurs.

Nous avons vu dans la première partie de ce cours (IXe *leçon*, p. 282) que certains corps, par le fait de leur décomposition, déterminent la décomposition d'autres corps avec lesquels ils sont en contact. Nous avons dit que ce fait étrange est désigné par le nom de *phénomène de mouvement communiqué*. Les *fermenta-*

tions semblent être des phénomènes de cette nature. En effet, deux actes s'y accomplissent invariablement : le ferment s'altère et se décompose ; la matière qui en subit l'action, se décompose à son tour, ou se modifie : les deux phénomènes restent toujours séparés et distincts : ils marchent ensemble, ils ne se confondent jamais.

Nous en aurons la preuve dans l'étude méthodique que nous allons faire sur la fermentation du jus des raisins.

Les raisins renferment des acides, des sels, de l'eau, du principe sucré, et des matières albuminoïdes. Qu'on introduise plusieurs de ces fruits dans deux éprouvettes remplies de mercure : qu'on les écrase ensuite à l'aide d'une baguette à extrémité aplatie : si l'on empêche l'entrée de l'air dans l'une des deux éprouvettes, et si on en laisse arriver une petite bulle dans l'autre, on observera, que dans cette dernière, si la température est à $+30°$, il apparaîtra un gaz, tandis que dans la première, il ne s'opérera aucun changement appréciable. Ce gaz, qui est de l'acide carbonique, étant, dans ce cas, la preuve de la fermentation, il reste bien constaté, que le jus des raisins, pour fermenter, a besoin de l'intervention d'une faible quantité d'oxygène. Cette observation est de Gay-Lussac.

Examinons le moût pendant et après la fermentation. Un fait nous frappera tout d'abord : c'est le trouble qui se manifeste dans le liquide et qui va en augmentant à mesure que le dégagement gazeux devient plus considérable : ce trouble occasionne un dépôt formé d'une matière quaternaire azotée.

Dès que le moût a cessé de fermenter, il peut présenter deux cas différents : ou il ne contient plus de matière sucrée et contient encore du principe albuminoïde ; ou bien l'inverse a lieu. Aussi, dès que l'un des deux principes protéique ou sucré, vient à manquer dans le moût, la fermentation s'arrête.

Cherchons ce que ces deux principes deviennent par suite de la fermentation. Nous avons dit que le dépôt insoluble est formé par une matière quaternaire azotée ; ajoutons que dans la liqueur fermentée on trouve des sels ammoniacaux et une huile aromatique, qui ne préexistaient pas dans le moût. Il est donc probable que le principe protéique du raisin se décompose sous l'influence d'une fable quantité d'oxygène, et qu'il donne naissance au dépôt insoluble dont nous avons parlé, et à d'autres substances complémentaires.

Quant au principe sucré, il est certain qu'il se dédouble en acide carbonique, et en alcool : le premier se dégage, le second reste, et peut être isolé par la distillation. Si l'on compare les

quantités relatives de ces deux produits et si l'on fait la somme de leurs éléments, on verra que cette somme représente la composition de la matière sucrée, qui aura disparu. En effet :

4 équiv. d'acide carbonique = $C^4\ O^8$
2 équiv. d'alcool......... = $C^8\ O^4\ H^{12}$

$C^{12}\ O^{12}\ H^{12}$ = un équiv. de sucre de raisin anhydre.

Enfin, si par la filtration, on sépare le dépôt qui s'est formé, pendant la fermentation du moût, et si on le transporte dans une dissolution de sucre, tantôt il en provoquera la fermentation, tantôt il restera inerte. Le premier cas se présente, lorsque le moût d'où l'on a retiré le dépôt, ne contient plus de matière sucrée ; le second cas, lorsque le moût en contient encore.

De tous ces faits, on peut tirer les conséquences suivantes : Le principe protéique du raisin, sous l'influence d'une faible quantité d'oxygène, se modifie, devient insoluble, et passe à l'état de ferment. Le ferment dédouble le sucre en acide carbonique, et en alcool, en même temps il change de nature. L'action du ferment sur le sucre n'est qu'une simple action de contact favorisée par l'eau et par une température élevée.

Toutes ces notions sont loin de nous donner une idée complète de la fermentation ; elles ne nous apprennent pas quelle est la nature du ferment, pourquoi il suffit d'une très-faible quantité d'oxygène pour l'engendrer, et de quelle manière il agit. Les physiologistes [1] vont nous éclairer sur tous ces points.

Lorsqu'on observe au microscope un globule de levure de bière, deux heures après qu'on l'a déposé dans une goutte d'infusion d'orge, la température étant restée à + 20°, on voit qu'en un point de sa surface il se forme une protubérance, qui grossit peu à peu, jusqu'à ce qu'elle ait pris les dimensions et la forme du globule lui-même : ce second globule en engendrera bientôt un troisième, qui de la même manière en engendrera un quatrième, et ainsi de suite : de sorte que l'aspect général de cette espèce de végétation par bourgeonnement, représente celui d'un *cactus* qui serait formé de globes foliacés accolés les uns aux autres sans aucune symétrie.

Ces faits et ceux qui les précèdent, paraissent prouver que le ferment est un être organisé qui se forme aux dépens de la matière

1. Les savants qui, en France, se sont le plus occupés de ces questions, sont MM. Turpin, Cagniard-Latour et Quévenne.

albuminoïde [1] ; qu'il a faculté de se reproduire, et que l'intervention de l'oxygène n'est nécessaire que pour commencer la série des phénomènes. Il est clair que le premier globule de ferment qui se forme dans un milieu de nature protéique, est l'effet de l'action que l'oxygène a exercée sur la substance protéique elle-même ; mais les globules qui se forment postérieurement sont engendrés par ceux qui les ont précédés, et en dehors de l'influence de l'oxygène. Nous concevons maintenant, pourquoi, dans l'expérience de Gay-Lussac, une faible quantité d'oxygène a été indispensable pour déterminer la fermentation du jus de raisin.

Chaque globule consiste d'abord en une espèce de cellule remplie d'un liquide mucilagineux : plus tard, il s'y manifeste de petits granules qui deviennent de plus en plus nombreux, et finissent par remplir seuls la cavité cellulaire.

Supposons que plusieurs de ces cellules se trouvent plongées dans une dissolution de sucre, dont la température soit environ de + 30° : on les verra d'abord s'agiter, et monter à la surface du liquide : elles y seront entraînées par des bulles gazeuses qui sortent de tous les points de leur pourtour. Mais ces bulles crèvent, et les cellules ainsi délivrées tombent au fond du liquide pour recommencer la même série de phénomènes. En attendant, leur volume diminue, leur forme s'altère, la production des bulles gazeuses décroît, enfin elle cesse, et avec elle tout mouvement cesse aussi. Mais alors les cellules ont perdu leur aspect globulaire ou discoïdal, elles se sont transformées en une matière grisâtre inerte, dépourvue de la propriété de provoquer la fermentation.

Si l'on compare la composition de ce détritus, avec la composition du ferment d'où il provient, on trouve des différences notables.

	Composition du ferment *avant* son action sur le sucre.	Composition du ferment *après* son action sur le sucre.
Carbone	47,71	48,31
Hydrogène	6,70	7,33
Azote	10,15	5,07
Oxygène	35,44	39,29
Soufre et phosphore	traces	traces
	100,00	100,00

Tandis que le carbone est resté à peu près le même, l'azote a diminué de moitié, et l'hydrogène a augmenté d'un dixième.

1. En disant que le ferment se forme aux dépens de la matière albuminoïde, je n'entends pas établir qu'il ne provienne pas d'un germe. Dans ma pensée, je laisse intacte la question de la *génération spontanée*.

L'azote qui a disparu, paraît être passé à l'état d'ammoniaque, car on trouve des sels ammoniacaux dans la liqueur fermentée.

Ainsi le ferment, cet être organisé, cet être vivant, par cela seul qu'il est mis en contact avec du sucre dissous dans l'eau, se désorganise et périt, en déterminant la décomposition du sucre lui-même.

Nous pouvons expliquer maintenant plusieurs faits très-connus.

Le moût ne fermente que sous l'influence de l'air. C'est que le moût ne contient pas de ferment tout fait; il n'en contient que les éléments, qui ne peuvent commencer à s'organiser que sous l'influence de l'oxygène.

Dans la fabrication de la bière, le ferment (levure) augmente à peu près dans le rapport de 1 à 7 [1]. C'est que l'infusion d'orge germée (un des éléments de la bière) est riche en matières albuminoïdes; en s'organisant, ces matières produisent beaucoup plus de ferment, qu'il n'en faut pour détruire tout le sucre qui se trouve dans l'infusion.

Une quantité donnée de ferment ne peut décomposer qu'une certaine quantité de sucre, tout en se dénaturant lui-même. C'est que le ferment ne trouve pas dans une dissolution aqueuse de sucre pur, les éléments nécessaires pour se reproduire.

On sait que la fermentation peut être suspendue par l'alcool, le bioxyde de mercure, le sublimé corrosif, les acides, pyroligneux et sulfureux, les huiles essentielles, etc., etc. C'est que toutes ces substances entravent les lois de la végétation. Or le ferment étant lui-même un végétal, doit trouver dans ces agents autant de poisons. Au contraire, l'action du ferment n'est pas contrariée par l'arsenic, l'émétique, l'acide arsénieux, substances dont les dissolutions ou l'eau qui les recouvre, renfermant souvent des plantes microscopiques, montrent qu'elles ne s'opposent pas toujours à l'existsnce de tous les êtres vivants.

Enfin nous pouvons nous expliquer pourquoi une fermentation de la même espèce, peut être accompagnée de phénomènes très-variés. Ainsi, le jus des raisins, le moût de bière, et une dissolution de sucre, subissent la *fermentation alcoolique*, mais la marche des phénomènes n'est pas la même dans les trois cas. Dans la fermentation du jus des raisins, nous avons vu le ferment paraître, se reproduire, puis mourir. Aussi, le jus des raisins fermente-t-il spontanément.

Le moût de bière, au contraire, ne fermente qu'autant qu'on y

1. Sans compter toute la portion qui se détruit par la fermentation, et qui s'élève environ à 2 centièmes du sucre décomposé.

ajoute de la levure. Dans ce cas, le ferment ne s'engendre pas primordialement dans le moût, mais il s'y reproduit et il ne s'y détruit qu'en proportion du sucre qu'il y rencontre.

Pour la fermentation d'une dissolution de sucre pur, les phénomènes sont plus simples. Le ferment ne se forme pas d'abord, il ne se reproduit pas non plus; il ne fait qu'exercer son action décomposante, action qui implique sa propre décomposition, et par conséquent sa mort.

Dans la fermentation du jus des raisins on voit la naissance, la reproduction, l'action et la mort du ferment.

Dans la fermentation du moût de bière, le ferment se reproduit, agit et meurt.

Dans la fermentation directe et immédiate du sucre dissous dans l'eau, on voit que le ferment meurt dès qu'il a agi.

Ce qui a lieu à une température comprise entre $+20°$ et $+30°$ ne ressemble pas tout à fait à ce qui a lieu à $+7°$ ou à $+8°$. Dans ce dernier cas, chaque globule de ferment apparaît d'abord dans le liquide comme un point isolé et se développe ensuite, mais sans bourgeonnement. Le ferment, qui a pris naissance à une basse température, agit sur le sucre avec une très-grande lenteur et sans se livrer à ce mouvement et à cette agitation qui caractérisent la fermentation ordinaire. Le *levure inférieure* (c'est ainsi que l'on désigne la levure qui a pris naissance à $+7°$ ou à $+8°$) ne décompose totalement le sucre qu'après 2 à 3 mois d'action, sans abandonner la forme de dépôt au fond du liquide sucré.

Nous venons d'examiner le cas le plus ordinaire de fermentation: mais ce cas particulier, quoique fournissant à l'esprit des idées susceptibles de généralisation, ne nous montre pas la fermentation sous toutes ses faces. En effet, nous n'avons vu que des différences qui ne changent pas le fond du phénomène. Peu importe que le ferment se soit engendré par bourgeonnement ou par production directe et individuelle; peu importe que son action ait été lente ou prompte, toujours est-il que le résultat définitif a été le même; c'est-à-dire que, dans tous les cas, le sucre s'est dédoublé en acide carbonique et en alcool. Mais que l'on vienne à broyer ce même ferment; qu'on le désorganise et qu'on le mette à même d'absorber de l'oxygène, son mode d'action deviendra tout autre: au lieu de dédoubler le sucre et de lui faire subir la fermentation alcoolique, il lui fera éprouver cette sorte de modification moléculaire, que l'on désigne sous le nom de *fermentation lactique* (Schmidt). Le sucre ($C^{12} H^{12} O^{12}$) s'est converti en acide lactique ($C^{12} H^{10} O^{10}, 2 HO$), sans rien perdre, sans rien gagner.

Si j'ajoute que le principe sucré ou toutes les substances qui

peuvent le devenir subissent différentes sortes de fermentation sous l'influence des matières protéiques, on sera obligé de conclure que, tout en reconnaissant la même origine aux différents ferments, leur action varie selon leur propre nature. Ce que je vais dire expliquera mieux ma pensée.

Lorsqu'on délaie du gluten ou du fromage dans une dissolution de glucose et qu'on ajoute au mélange une certaine quantité de craie [1], on verra qu'après un certain temps, la masse devient visqueuse et conserve sa neutralité : plus tard, elle deviendra acide, bien qu'il n'y ait eu ni dégagement ni absorption de gaz : on y trouvera alors de l'acide acétique ($C^4 H^4 O^4$) et de l'acide lactique ($C^{12} H^{10} O^{10}$, 2 HO) ; plus tard encore, il se manifestera un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène : dès ce moment, il commencera à se former de l'acide butyrique ($C^8 H^8 O^4$) dont la production durera tant qu'il y aura de la matière fermentescible. Comme la matière visqueuse et les trois acides se forment successivement d'une manière lente et en présence de ferments, il semble qu'ils doivent être le résultat de 4 fermentations distinctes. En effet, pendant que le phénomène général s'accomplit, le principe albuminoïde s'altère de plus en plus : il est donc probable que chaque fermentation correspond à un ferment spécial ou, en d'autres termes, à un degré particulier d'altération du principe albuminoïde. Cela paraît presque prouvé par cette circonstance, que l'on peut provoquer isolément chacune de ces fermentations, en variant toutefois les conditions de l'expérience.

Si l'on dissout du sucre dans de l'eau qui aurait bouilli avec du gluten ou de la levure de bière, la dissolution devient, après deux jours, épaisse et visqueuse (Favre). La composition de la nouvelle substance visqueuse est encore représentée par du carbone et de l'eau, comme le sucre dont elle dérive.

Si, pendant un mois et à la température de + 20°, on abandonne dans un vase hermétiquement fermé un mélange composé de 2 parties de fromage, de 5 parties de sucre et de 10 parties d'eau, on trouvera que les $\frac{12}{20}$ du sucre se seront transformés en acide acétique (Blondeau de Carolles).

Une dissolution de diastase, qui a été exposée à l'air pendant deux ou trois jours, acquiert la propriété de transformer le glucose dissous dans l'eau, en acide lactique, pourvu que la température de la dissolution soit de + 25° à + 30°.

Enfin, si l'on ajoute à de l'empois d'amidon une certaine quan-

1. On ajoute la craie pour saturer les acides au fur et à mesure qu'ils se forment; s'ils restaient libres, ils réagiraient sur le ferment, et ils en altéreraient la nature.

tité de fibrine ou de chair musculaire, et qu'on expose le mélange à + 30°, bientôt l'empois se liquéfie, dégage de l'acide carbonique et de l'hydrogène, et, après 5 à 6 jours, il est converti en acide butyrique [1] (Schubert).

Il semble résulter de tous ces faits que le principe albuminoïde est la matière première dont la nature se sert pour créer et organiser le ferment, et que, selon les circonstances qui ont accompagné cette organisation, le ferment a telle ou telle propriété : tantôt il provoquera la *fermentation alcoolique*, tantôt la *fermentation acétique*, tantôt la *fermentation lactique*, quelquefois la *fermentation butyrique*, quelquefois la *fermentation visqueuse*.

Il paraît résulter aussi de ce que nous venons de voir, qu'un ferment, par suite d'une altération, peut perdre ses propriétés primitives et en acquérir de nouvelles sans cesser pour cela d'appartenir à la famille des ferments.

Dans tous les cas, quelle que soit la fermentation, quel que soit le ferment, le phénomène a toujours le même caractère fondamental. D'une part, une substance organisée qui s'altère et se modifie; d'autre part, un corps, le plus souvent neutre, qui se dédouble ou se métamorphose par cela seul qu'il se trouve en contact avec une autre substance qui se modifie elle-même. On verra toujours une prodigieuse énergie d'action du côté du ferment, car une très-faible quantité de celui-ci suffit pour déterminer la transformation d'une quantité relativement considérable de matière fermentescible. Enfin, l'air, l'eau et la chaleur sont les conditions qui favorisent l'accomplissement du phénomène. Si l'une de ces conditions manque, le phénomène n'a pas lieu, ou son accomplissement est entravé.

D'après ces traits principaux qui caractérisent le fait général qui nous occupe, on conçoit que l'on ait observé un si grand nombre de cas spéciaux de fermentation. Aussi, à la suite des fermentations *alcoolique*, *acétique*, *lactique*, *butyrique et visqueuse*, range-t-on :

La *fermentation glucosique* (action de la *diastase* sur la *dextrine*) ;

La *fermentation sinapisique* (action de la *myrosine* sur le *myronate de potasse*) ;

La *fermentation benzoïque* (action de la *synaptase* sur l'*amygdaline*) ;

La *fermentation pectique* (action de la *pectase* sur la *pectine*) ;

1. Il est évident que la matière amylacée se transforme d'abord en glucose : en outre une portion de la fibrine qui sert de ferment se transforme elle-même en acide butyrique (Wurtz).

La *fermentation gallique* (action d'un ferment sur le *tannin*);

La *fermentation grasse* (action d'un ferment sur les *corps gras*);

La *fermentation putride* (action d'un ferment sur les *matières animales*), etc.

Il serait aisé d'augmenter cette série en y comprenant tous les cas où une substance organisée ou organique subit une modification par son contact avec un principe azoté. Ainsi, plusieurs liquides secrétés par certains appareils glandulaires semblent renfermer de véritables ferments, du moins ils renferment des substances azotées douées de cette manière d'agir qui est propre aux ferments : la *salive* renferme la *ptyaline;* le suc *gastrique*, la *pepsine;* le suc *pancréatique*, la *pancréatine*, etc.

Dès qu'on a bien saisi en quoi consiste la fermentation, on comprend sans peine que l'on ait considéré les miasmes comme autant de ferments. Les miasmes sont, en effet, des corps subtils et insaisissables qui pénètrent dans l'économie vivante pour y apporter de profondes perturbations : là, ils se reproduisent et ne cessent d'agir qu'après la complète destruction du principe putrescible, ou lorsque leur action a été paralysée par les médicaments. La manière d'agir des miasmes ; leurs effets sur l'économie animale ; la possibilité d'en prévenir ou d'en combattre l'action ; les conséquences de l'inoculation ; les caractères des maladies contagieuses, constituent un ensemble de faits qui a, sans contredit, de nombreux points de ressemblance avec tout ce que l'on sait sur les ferments ordinaires.

La confection du pain, du vin, du cidre de la bière se rattachant à des phénomènes de fermentation, nous allons jeter un coup d'œil rapide sur chacune de ces industries.

La farine de froment, pétrie avec de l'eau, produit une pâte compacte qui donne un pain très lourd ; mais si, à cette pâte, on ajoute du *levain*, on obtient un pain plus agréable au goût et plus facile à digérer.

Le *levain* n'est qu'un ferment ; en effet, il peut être remplacé par de la levure de bière. En présence des matières sucrées contenues éventuellement dans la farine, le levain détermine une légère fermentation et donne naissance à de l'alcool et à de l'acide carbonique. Ce gaz reste emprisonné dans la pâte, qui se gonfle et devient poreuse ; la cuisson ultérieure augmente encore la porosité, car le gaz, se trouvant dans un milieu capable de se distendre, tel que le gluten, se dilate et rend plus spacieuses les cavités primitives.

Les phases successives de la panification sont : le *pétrissage*, la *fermentation*, l'*apprêt* et la *cuisson*.

On se sert d'ordinaire de la farine de froment, qui est la plus riche en gluten, et par conséquent en matière nutritive animale ; sa richesse n'est pas constante, elle varie suivant le climat ainsi que le prouvent les analyses suivantes [1].

Provenance du blé.	Eau.	Matières grasses.	Gluten.	Albumine.	Matières azotées solubles.	Dextrine amidon.	Cellulose.	Sels.
Blé blanc de Flandre......	14,6	1,0	8,3	2,4	9,2	62,7	1,8	» »
« hardy white...........	13,6	1,1	10,5	2,0	10,5	60,8	1,5	» »
« tousselle blanche de Provence..............	14,6	1,3	8,1	1,8	8,1	66,1	» »	» »
« polish Odessa..........	15,2	1,5	12,7	1,6	6,3	61,33	» »	1,4
« herisson.	13,2	1,2	10,0	1,7	6,8	67,1	» »	» »
« poulard roux..	13,9	1,0	8,7	1,9	7,8	66,7	» »	» »
« poulard bleu conique (année moyenne).......	14,5	1,0	13,8	1,8	7,2	59,9	1,5	1,9
« id. (année très-sèche).	13,2	1,2	16,7	1,4	5,9	59,7	» »	1,9
« metadin du Midi.......	13,6	1,1	14,4	1,6	6,4	59,8	1,4	1,7
« id. de Pologne......	13,2	1,5	19,8	1,7	6,8	55,1	» »	1,9
« id. de la Hongrie...	14,5	1,1	11,1	1,6	5,4	65,6	» »	» »
« id. d'Égypte........	13,5	1,1	19,1	1,5	6,0	58,8	» »	» »
« id. d'Espagne	15,2	1,8	8,9	1,8	7,3	63,6	» »	1,4
« Tangarock.............	14,8	1,9	12,2	1,4	7,9	57,9	2,3	1,6

1. Ces analyses ont été faites par M. Péligot. Les analyses ci-dessous ont été extraites du *Précis de chimie industrielle* de M. Payen, et se rapportent à plusieurs céréales.

	Amidon.	Gluten et autres matières azotées.	Dextrine, glucose, etc.	Matières grasses.	Cellulose.	Silice et sels.
Blé dur de Venezuela...	58,12	22,75	9,50	2,61	4,00	3,02
— demi-dur de Brie....	68,65	16,25	7,00	1,95	3,40	2,75
— — blanc tusselle.	75,31	11,65	6,05	1,87	3,00	2,12
Seigle.................	65,65	13,50	12,00	2,15	4,10	2,60
Orge...................	65,43	13,96	10,00	2,76	4,75	3,10
Avoine	60,59	14,39	9,25	5,50	7,06	3 25
Maïs...........	67,55	12,50	4,00	8,80	5,90	1,25
Riz....................	89,15	7,05	1,00	0,80	1,10	0,90

On voit, par ces analyses, que dans la farine de froment le gluten peut varier de 8 à 20, et l'amidon de 55 à 67.

Comme le *levain* est un des ingrédients les plus communément employés pour faire le pain, nous commencerons par dire comment on se le procure.

A la fin d'une opération, on prélève une portion de pâte, que l'on laisse pendant sept à huit heures dans un endroit où la température est constante et douce. Dans ce laps de temps, la pâte augmente graduellement de volume et dégage une odeur alcoolique.

Pour commencer, et pour avoir la pâte qui doit se convertir en levain, on se sert de levure de bière. Cette substance, étant un ferment, peut aussi servir à panifier la farine. D'un autre côté, pour s'en procurer, lorsqu'on n'est pas à la portée des brasseries, et pour commencer ainsi la confection du pain, on abandonne pendant six à sept jours, à une température environ de + 30°, une pâte épaisse faite avec une poignée de farine ; ensuite on la délaie dans 9 litres d'eau, où l'on aura préalablement fait digérer à chaud 3 litres d'orge germée réduite en poudre (malt). Ce mélange entrera en fermentation, produira une espèce de bière et certainement 1 litre au moins de levure.

Ainsi, avec de la farine et de l'orge germée, on se procurera de la levure ; avec de la levure, on panifiera la farine pour la première fois, et l'on aura du levain ultérieurement et toujours.

La théorie de ce mode de préparation de la levure est facile à comprendre. Le gluten de la farine subit une espèce de putréfaction qui engendre du ferment ; ce ferment, transporté dans une infusion d'orge germée, détermine la fermentation, il se reproduit, et donne lieu à la formation de la levure.

Il n'est pas moins facile de comprendre comment la pâte de farine devient elle-même un ferment. La levure de bière, introduite dans la farine, où elle trouve un peu de glucose, ou tout au moins une matière prête à le devenir (dextrine), y détermine la fermentation ; si celle-ci fait trop de progrès et dépasse certaines limites, la farine, panifiée d'abord, se convertit en levain, parce que son gluten, en s'altérant, acquiert la nature et les propriétés des ferments.

Dans les boulangeries, on appelle *levain de chef* le levain qui est préparé avec de la pâte déjà panifiée. Il devient du *levain de première*, si on le pétrit avec une quantité d'eau et de farine suffisante pour doubler son volume, tout en conservant le mélange à l'état d'une pâte assez ferme ; si, après six heures, on renouvelle

une addition semblable, en ajoutant toutefois un peu plus d'eau pour avoir une pâte plus molle, on a un *levain de seconde;* enfin, une troisième addition donne le *levain de tous points*. En hiver, son volume doit être égal environ à la moitié de la pâte nécessaire pour une fournée; en été, au tiers seulement. Pendant sa préparation, on y ajoute du sel, destiné à relever plus tard le goût du pain.

Voici comment on procède au *pétrissage :* On ajoute d'abord, au *levain de tous points*, la quantité d'eau nécessaire à la préparation de toute la pâte, et on fait un mélange homogène, dans lequel on introduit ensuite la quantité voulue de farine. Cette opération est appelée la *frase*. La masse est réunie dans le pétrin, où elle est travaillée et retournée de droite à gauche et de gauche à droite; elle est successivement soulevée et abandonnée à son propre poids, afin d'y introduire de l'air. C'est ce que l'on appelle la *contrefrase*.

La pâte, ainsi préparée, est divisée en pâtons qu'on place ensuite entre les plis d'une longue toile, ou dans une corbeille garnie d'un tissu, ou dans une timbale de tôle, appareils que l'on dispose en avant du four pour leur ménager une bonne température. Dans ces circonstances, la fermentation s'active et les pâtons se gonflent: c'est à ce moment qu'il faut avoir assez d'habitude et d'expérience pour ne pas laisser faire trop de progrès à la fermentation, car elle pourrait changer de nature : d'abord alcoolique, elle deviendrait acétique; or, l'acide acétique pourrait liquéfier le gluten : dès lors, la masse perdrait de sa ténacité, les gaz qu'elle emprisonne trouveraient une issue, et il y aurait affaissement; bref, la panification serait manquée. Cette dernière phase de la *fermentation panaire* est appelée l'*apprêt*. Les pâtons *apprêtés* n'ont plus qu'à être enfournés et cuits.

Les fours de boulangers ont ordinairement une forme elliptique; leur sole est plane et recouverte par une voûte surbaissée; ils sont chauffés ordinairement avec du bois de bouleau ou de peuplier, et divers autres bois blancs bien secs et pouvant développer une flamme claire et vive. On a même employé avec succès le bois de hêtre et de pin. Lorsque le four est environ à + 300°, on y introduit les pains et on ferme la porte. La surface de la pâte n'éprouve cependant qu'une température de + 210°; elle se caramélise un peu et produit une croûte qui maintient les formes données aux différents pains. Cette croûte se colore d'autant plus que la pâte renferme plus d'eau, et qu'elle est soumise à l'action d'une chaleur plus élevée. Dans ces circonstances il se forme dans le four comme une rosée qui retombe sur le pain et le dore. La

température de la mie, pendant la cuisson, ne dépasse guère + 100°.

L'art de la boulangerie a déjà éprouvé de grandes améliorations et semble pouvoir s'améliorer encore par l'introduction du pétrin mécanique et du four aérotherme : le premier remplace la force musculaire ; le second rend la cuisson plus régulière et plus économique : tous les deux offrent un grand avantage sous le rapport de la propreté. Le pétrissage à bras d'homme, opéré à une température élevée, provoque chez les ouvriers une transpiration dont le produit ne peut manquer de se mêler à la pâte [1] ; en outre, le pétrissage ordinaire compromet la santé des ouvriers, autant par l'épuisement de leurs forces que par la transpiration excessive à laquelle ils sont régulièrement exposés, et qu'un coup d'air froid peut convertir en une cause de graves maladies.

Dans les fours aérothermes, le combustible ne brûle pas à la même place où l'on doit cuire le pain : la chaleur y arrive à travers une voûte en briques, et elle est augmentée par une circulation d'air chaud. Les pains que l'on y cuit n'ont donc pas à craindre la cendre, comme dans les fours ordinaires. La cuisson s'y fait aussi plus régulièrement, d'abord parce que la chaleur y est distribuée d'une manière uniforme, en outre parce que le four étant muni de registres et de thermomètres, on peut surveiller l'opération de telle sorte que le succès ne dépendra plus de l'habileté personnelle de l'ouvrier. Enfin, au moyen de ces fours, on peut cuire, dans une journée, 2,600 kilogrammes de pain en ne brûlant que 300 kilogrammes de coke [2].

Après avoir décrit la fabrication du pain, parlons de la théorie de la panification. Disons d'abord que, dans la farine, il y a du gluten, de l'albumine, de l'amidon, des corps gras, un peu de dextrine provenant sans doute de l'amidon, et un peu de glucose engendré accidentellement par la dextrine. Qu'on suppose une pâte composée de farine, d'eau et de ferment (levure ou levain) ; qu'on suppose, en outre, que cette pâte soit exposée à une température de + 25° à + 30° ; voici ce qui arrivera : d'abord, l'eau hydrate l'amidon et le gluten, en rendant ce dernier extensible ; le ferment agit sur le glucose et le fait fermenter : il y a alors déga-

1. On a observé que la fermentation est plus lente dans la pâte qui a passé au pétrin mécanique que dans celle qui a passé au pétrin au bras d'homme. Il est probable que cette différence tienne premièrement à la température qui est plus élevée dans ce dernier, secondement, à l'introduction de sueur dans la pâte. Au reste on obvie à cet inconvénient par une dose plus forte de levure ajoutée dans les pétrins mécaniques.

2. Pour les détails de ces fours et des pétrins mécaniques, il faut consulter le Bulletin de la Société d'encouragement.

gement d'alcool et de gaz acide carbonique ; ce gaz, se trouvant emprisonné dans la pâte, rend celle-ci spongieuse. Dès qu'on expose brusquement cette pâte à une température élevée, sa fermentation s'arrête, les petites bulles gazeuses qu'elle renferme se dilatent, et l'état spongieux de la masse se développe davantage; par la cuisson, la substance amylacée se gonfle aussi, il s'opère une adhérence plus intime entre toutes les parties hydratées (amidon, gluten), et l'eau qui les pénètre reste latente et solidifiée.

Le glucose et le gluten sont donc les deux principes indispensables à la panification. La pâte devient spongieuse par l'effet de la fermentation du premier et de la plasticité du second. La farine riche en gluten, outre qu'elle contient plus de principes nutritifs animalisables, se prête mieux à la panification : aussi a-t-on songé à améliorer certaines farines en y ajoutant du gluten au moment de les employer. Quelques pâtes culinaires ne peuvent être fabriquées qu'avec des farines d'excellente qualité : or, on est parvenu à en préparer avec des farines très-inférieures qu'on avait rendues plus riches en gluten : aussi la mauvaise foi masque le défaut de ce principe si important des farines par des artifices souvent coupables, dont le plus dangereux est l'emploi du ***sulfate de cuivre***.

Le pain préparé avec de la farine de qualité inférieure n'a jamais cette blancheur dans la mie et cette nuance dorée dans la croûte qui caractérisent l'excellent pain : une quantité très-faible de sulfate de cuivre (un millionième et demi tout au plus), outre qu'elle lui communique ces qualités, rend la panification plus prompte et la main-d'œuvre plus facile.

Des proportions aussi faibles de sulfate de cuivre ne peuvent être nuisibles à la santé, mais il pourrait se faire qu'une distribution inégale dans la pâte, ou bien une prédisposition morbide dans celui qui ferait d'un pareil pain sa principale nourriture, fussent la cause d'inconvénients fort graves. C'est pourquoi il est bon que l'on connaisse le moyen de découvrir une aussi fâcheuse sophistication. C'est à M. Kulhmann que l'on doit le procédé que je vais décrire.

On incinère complétement dans une capsule en platine 200 grammes de pain; la cendre est traitée par de l'acide azotique et le mélange est évaporé jusqu'à ce qu'il ait pris la consistance d'une pâte poisseuse : on y ajoute alors 20 grammes d'eau distillée et on filtre. Dans la liqueur filtrée, on verse un excès d'ammoniaque liquide, puis quelques gouttes de sous-carbonate d'ammoniaque. On sépare, par la filtration, le dépôt que ces deux réactifs ont

déterminé; par l'évaporation, on réduit à un petit volume la liqueur filtrée, et après l'avoir légèrement acidulée avec de l'acide azotique, on la divise en deux parties : on verse sur l'une d'elles une goutte de prussiate jaune de potasse (cyanoferrure de potassium), sur l'autre, un peu d'hydrosulfate d'ammoniaque. S'il y a fraude, le premier de ces deux réactifs produit dans la liqueur une coloration rose et plus tard un léger dépôt cramoisi formé de cyanure double de cuivre et de fer; le second réactif communique au liquide une teinte légèrement fauve qui sera suivie à la longue par la formation d'un précipité brun de sulfure de cuivre.

On a aussi introduit dans le pain, pour lui donner un plus bel aspect, de l'*alun* et du *carbonate de magnésie;* mais cette fraude, toujours répréhensible, n'est pas aussi dangereuse que la précédente.

A ces altérations frauduleuses d'autres s'en ajoutent qui sont indépendantes de la mauvaise foi. L'excès d'eau que renferme la mie, par exemple, peut donner naissance à plusieurs sortes de moisissures : une des plus remarquables est celle qui est due au champignon nommé *oïdium aurantiacum*, dont les sporules végètent très-rapidement sous l'influence de la chaleur et de l'humidité. On a eu un exemple de cette altération spontanée dans les pains de munition de Paris en 1843 : ils devenaient rouges en peu de temps, et repandaient une odeur désagréable. On y remédie, en introduisant moins d'eau [1], et plus de sel dans la pâte, et surtout en hâtant la consommation du pain. Enfin, il peut arriver que le pain n'ait pas toutes les qualités qui lui sont propres, à cause de sophistications dont la farine aurait été l'objet. Aussi terminerai-je

1. D'après M. Payen, le pain tendre des boulangeries civiles présente $\frac{5}{6}$ de mie et $\frac{1}{6}$ de croûte : la mie contientient 45, la croûte 15, et le tout ensemble renferme 40 p. $\frac{0}{0}$ d'eau.

Le pain tendre des munitions militaires contient $\frac{4}{5}$ de mie, où se trouvent en moyenne 50 centièmes d'eau, et $\frac{1}{5}$ de croûte, dont la proportion d'eau est égale à 15 centièmes : d'où l'on voit que 100 de ce pain se composent de 57 de substance sèche, plus 43 d'eau.

On croit assez généralement que le pain tendre diffère du pain rassis par une plus forte proportion d'eau, et on attribue à une dessiccation progressive la consistance qu'il acquiert après qu'on l'a retiré du four. Comme conséquence on admet que le pain est plus nutritif quand il est rassis, par la raison qu'à poids égal, il renferme plus de matières sèches. M. Boussingault ayant montré que le pain ne perd en vieillissant qu'une très-faible quantité d'eau, et que tout rassis, il ne reprend pas moins toutes les qualités du pain frais, si on le chauffe de telle sorte que la température de la mie monte à $+ 70^0$, à conclu *que ce n'est pas par une moindre proportion d'eau que le pain rassis diffère du pain tendre, mais par un état moléculaire particulier qui se manifeste pendant le refroidissement, se développe ensuite, et persiste aussi longtemps que la température ne dépasse pas une certaine limite.*

ce que j'ai à vous dire sur la panification, en vous entretenant des moyens pour découvrir les fraudes des farines.

Nous avons dit ailleurs que les alcalis tuméfient les globules amylacés : cette propriété des alcalis a été mise à profit par M. Donny pour découvrir des fraudes dont la farine de froment a été quelquefois l'objet. Cet expérimentateur a fait aussi connaître d'autres moyens, indépendants des alcalis : de sorte qu'il est aisé aujourd'hui, grâce à ses travaux, de découvrir certaines fraudes qui échappaient autrefois aux investigations les plus consciencieuses. La farine de blé a été fraudée avec de la fécule de pomme de terre, avec de la farine de graine de lin, avec les farines des légumineuses (féveroles, pois, haricots, fèves, lentilles). Toutes ces sophistications peuvent être découvertes au moyen de la potasse.

La farine de froment a été encore sophistiquée par celles de riz, de maïs, de sarrasin, de vesces. Ces dernières fraudes sont découvertes en partie par l'inspection microscopique, en partie par l'action successive de la vapeur azotique et de la vapeur ammoniacale.

Voici en résumé en quoi consistent ces différents procédés :

Farine fraudée avec la fécule de pomme de terre. On met un peu de farine sur le porte-objet d'une loupe montée (grossissant 20 à 25 fois), et on la délaie dans de l'eau, contenant tout au plus 2 °/₀ de potasse. En observant avec la loupe, on verra qu'au milieu d'une foule de grains amylacés à peine gonflés, il y en a qui sont très-gros et très-transparents. Ces derniers sont les grains de la fécule, les premiers sont ceux de l'amidon.

Farine fraudée avec la graine de lin en poudre. On opère comme dans le cas précédent, mais la dissolution doit contenir 10 à 14 °/₀ de potasse.

Quand même il n'y aurait que 1 °/₀ de graine de lin, on verra dans le liquide où s'est dissous la matière amylacée, de petits carrés, ou de petits rectangles réguliers d'un aspect vitreux, le plus souvent colorés en rouge. Ces petits fragments proviennent de l'enveloppe de la graine de lin.

Farine fraudée avec des graines des légumineuses. C'est le même procédé que le précédent. Il faut toutefois que la farine qui doit être déposée sur le porte-objet du microscope, soit préalablement blutée. Au lieu de carrés ou de rectangles, on y verra des débris du tissu cellulaire propre aux graines des légumineuses. Pour se faire une idée de l'aspect de cette sorte de tissu, il faudrait examiner une fois pour toutes la farine d'une légumineuse elle-même.

D'après M. Martens, on constate la présence de la farine des légumineuses dans la farine de blé, au moyen de l'acide acétique. Ce réactif versé sur une infusion de blé pur ne donne aucun précipité ; versé sur une infusion de farine de graines de légumineuses, il donne lieu à un précipité très-sensible. Cependant les farines mal blutées ou avariées, d'épeautre, d'orge, de sarrasin et de maïs, produisent une réaction analogue.

Farine fraudée avec du riz ou du maïs. On fait une pâte avec la farine suspecte, et on la malaxe sous un filet d'eau, en recevant le liquide sur un tamis de soie. L'amidon que l'on prépare ainsi, sera soigneusement lavé, puis examiné au microscope. On remarquera des fragments anguleux demi-translucides, colorés en jaune-paille. Ces fragments ne sont que des grains d'amidon soudés ensemble, qui dans la partie cornée du périsperme du riz et du maïs, formait une masse anguleuse assez grosse.

Farine fraudée avec du sarrasin. Même procédé que le précédent. Les fragments sont incolores, et ils ne sont pas aussi anguleux que ceux qui proviennent du riz et du maïs. Au surplus, ces derniers sont d'ordinaire isolés, tandis que ceux du sarrasin sont souvent agglomérés.

Farine fraudée avec des vesces. Le procédé suivant peut encore servir si la fraude est faite avec des *féveroles*. On humecte les bords intérieurs d'une capsule en porcelaine, puis on les saupoudre avec la farine que l'on veut examiner : en renversant la capsule on se débarrasse de la portion qui n'adhère point. Dans le fond de cette capsule, on en met une seconde plus petite contenant de l'acide azotique : on recouvre avec une lame de verre, puis on chauffe de manière à vaporiser un peu d'acide. Dès que la farine a jauni, on remplace l'acide par de l'ammoniaque, et on abandonne le tout à l'air. On verra bientôt que la farine prend une teinte rosée, et à l'aide d'une bonne loupe, on remarquera des taches rouges carminées caractéristiques. On ne connaît que les farines de féveroles et de vesces, qui rougissent sous l'action successivement appliquée de la vapeur azotique et de la vapeur ammoniacale.

Le son et les déjections d'insectes donnent lieu à des réactions semblables ; mais une dissolution de potasse à un dixième, fait disparaître les taches provenant des vesces et des féveroles, tandis qu'elle ne fait éprouver aucun changement aux taches dues au son, et transforme en un résidu poisseux les déjections des insectes. Néanmoins, il est reconnu que la farine du froment dit *cubanca*, celle du froment d'Odessa, de Koenigsberg, et de l'épeautre présentent la même réaction que la farine de vesces, et de féveroles.

D'où il faut conclure que le procédé de M. Donny n'est pas applicable exclusivement au cas qu'il a considéré.

Les sophistications faites avec de la fécule de pomme de terre et de la farine de graine de lin, peuvent être découvertes, même en opérant sur du pain. Dans ce cas, on écrase sur le porte-objet du microscope une miette de pain, qu'on mouille avec la solution alcaline.

Pour découvrir la présence de la farine de féverole ou de vesce dans le pain, on délaie la mie dans de l'eau froide, et on jette la bouillie sur un tamis. On laisse reposer le liquide, qui se séparera en deux couches : la supérieure sera évaporée à consistance d'extrait, puis traitée par l'alcool : la solution alcoolique sera évaporée à son tour, le résidu extractif qu'elle laissera, prendra une belle couleur rouge sous l'action successive des vapeurs azotique et ammoniacale.

Arrivons à la *vinification.*

Le vin est la liqueur obtenue par la fermentation du jus des raisins. Il suffit de connaître ce que le raisin renferme pour comprendre pourquoi son jus fermente. On y trouve du sucre, des matières albuminoïdes, des principes colorants, du tannin, de la pectine, des substances grasses et plusieurs sels, entre autres du tartrate de potasse.

Il existe un nombre infini de variétés de vins. Cela se conçoit, car il existe un nombre infini de variétés de vignes, dont les produits peuvent encore différer entre eux, à cause des circonstances de culture. On sait que les coteaux bien insolés donnent les vins les plus estimés ; et l'influence de la température est telle, que sur un même coteau, à des hauteurs différentes, on obtient des qualités de vins très-variables. Les localités dont la température moyenne est de + 10° à + 11°, sont considérées comme la limite de la culture de la vigne en Europe : mais il faut ajouter avec M. Boussingault, que la chaleur moyenne du cycle de végétation doit être au minimum de + 15°, et celle de l'été de + 18° à + 19°. Une contrée qui ne se trouverait point dans de pareilles conditions climatériques ne pourrait avoir de bons vignobles, quand même sa température moyenne annuelle serait supérieure à + 11°.

La composition du sol exerce aussi une influence qui se porte plutôt sur le bouquet ou le parfum que sur la qualité : en effet, on fabrique de très-bons vins avec des raisins venus sur des terres de nature très-différente. Les meilleurs crus de la Bourgogne se trouvent sur un sol argilo-calcaire ; ceux de la Champagne, sur un sol plus calcaire encore : les vignes de l'Ermitage végètent sur un sol granitique ; celles de Châteauneuf, sur un sol

siliceux; des sables gras donnent le Grave et le Médoc; le vin de Lamalgue provient d'un sol schisteux, etc.

La vigne obéit si facilement aux influences qui l'entourent, qu'il est même important de choisir les engrais qui doivent la nourrir. Les engrais trop actifs accroissent le produit aux dépens de la qualité; ceux à odeur forte et désagréable (boues de grandes villes, matières fécales non désinfectées) en altèrent l'arome. Les engrais inodores et à décomposition lente (chiffons de laine, rognures de corne, noir animalisé, marc de raisin épuisé, etc., etc.) conviennent le mieux.

Les manipulations particulières à la fabrication du vin, bien qu'elles diffèrent suivant les localités, se réduisent à 4. Le ***foulage du raisin***, la ***fermentation du moût***, le ***décuvage*** et le ***pressurage***.

Le foulage a pour but d'exposer momentanément le suc du raisin à l'action de l'air, sans quoi le suc ne pourrait pas entrer en fermentation. On foule les raisins par le piétinement : tous les autres moyens ont été abandonnés. On a aussi recommandé de séparer le grain de la ***rafle*** avant de l'encuver : mais cete recommandation est rarement suivie, parce que l'égrenage paraît rendre les vins *filants*.

Le raisin foulé et encuvé ne tarde pas à entrer en fermentation, si toutefois la température ambiante n'est pas inférieure à + 15°. A mesure que la fermentation avance, la température de la masse augmente, si bien que dans des cuves d'une grande capacité, et en plein travail, le thermomètre monte quelquefois jusqu'à + 30°. C'est alors, que les matières solides, soulevées par le dégagement du gaz acide carbonique, s'accumulent à la surface, et forment comme une croûte qu'on appelle le ***chapeau***. La fermentation est déjà développée au deuxième jour d'encuvage, et continue jusqu'au huitième. Dès ce moment on foule, et on brasse le mélange jusqu'à ce que le ***chapeau*** soit entièrement immergé dans la masse liquide. Après le brassage et le foulage, la fermentation recommence moins tumultueuse; bientôt elle s'affaiblit, et l'on passe alors au ***décuvage***.

Le séjour du moût dans la cuve ne doit pas se prolonger jusqu'à la transformation totale du sucre en alcool, car l'air, en vertu de son pouvoir oxydant, pouvoir rendu encore plus énergique par la présence des matières organiques, peut transformer en acide acétique une partie de l'alcool : circonstance très-défavorable à la vinification, surtout dans les cas où le raisin n'est pas très-sucré. C'est pourquoi plusieurs fabricants emploient des cuves munies d'un couvercle en bois percé d'une seule ouverture, pour laisser

dégager le gaz. Une bonde hydraulique [1] posée sur cette ouverture, prévient le libre accès de l'air. D'autres fabricants ont employé des cuves, dans lesquelles un grillage disposé horizontalement sur le moût, aux trois quarts de la hauteur, est destiné à tenir immergé le chapeau qui se formera plus tard. De cette manière, on diminue considérablement la surface qui se trouve en contact avec l'air, et par conséquent, les chances d'acétification [2].

La première fermentation dure, pour les vins ordinaires, de trois à huit jours : dans certaines localités, le vin reste encuvé un mois à six semaines. Dans ce dernier cas, on ferme les cuves au bout de huit jours, à l'aide d'un couvercle luté.

Le *décuvage* ou la *vidange* se fait en puisant au fur et à mesure le vin qui s'infiltre dans un panier enfoncé dans le chapeau ; ou bien, en le soutirant par un robinet situé près du fond de la cuve. Le liquide soutiré est placé dans des fûts qu'on ne charge qu'au $\frac{4}{5}$ de leur capacité, et qu'on laisse débouchés pendant quelques jours, parce que la fermentation y continue encore avec une certaine force.

Le résidu de décuvage est porté au pressoir : le liquide qui en sort, est réuni à celui qui est déjà décuvé, quoique le premier soit un peu plus astringent que le dernier.

C'est ainsi que l'on prépare le *vin rouge*, ou légèrement *jaune*, suivant que l'on s'est servi de raisins rouges ou blancs.

Quand on veut du vin blanc, on fait précéder la fermentation par le pressurage ; le reste marche de la même manière. Voici pourquoi, en intervertissant partiellement les deux premières opérations, on obtient du vin incolore. La matière colorante du raisin se trouve dans la pellicule du grain : elle ne peut se dissoudre qu'à la faveur de l'alcool : c'est donc après que la fermentation est déjà assez avancée dans le moût, que celui-ci pourra se colorer. Or, si la fermentation a lieu, lorsque les pellicules du raisin sont restées dans le pressoir, évidemment il ne pourra plus y avoir de coloration, parce qu'il n'y aura plus de matière colorante. Ainsi la coloration

1. La bonde hydraulique la plus simple que l'on puisse employer, est une bonde ordinaire percée d'un trou ; sur ce trou on pose une petite sphère qui est soulevée par l'acide carbonique qui se dégage. C'est une véritable soupape.

2. Toutes ces améliorations n'ont pas donné les résultats qu'elles promettaient. Le *chapeau* suffit pour préserver le moût de l'action de l'air, quand on ne le brise pas chaque jour. Il est vrai que le liquide dont le chapeau est imprégné ne manque pas de s'acidifier ; même à l'acidité succède la putréfaction, ainsi que le prouve l'odeur nauséabonde qui parfois se dégage des cuves. Mais M. Vergnette-Lamotte s'est assuré que toutes ces altérations ne pénètrent qu'à une faible profondeur ; en sorte que pour soustraire le vin à ces matières acides ou putréfiées, il suffit, avant de procéder au brassage, d'enlever soigneusement la partie extérieure du *chapeau* sur une épaisseur de 10 à 15 centimètres.

du vin n'est pas due à la couleur des raisins, mais à la manière dont ceux-ci sont traités.

Le vin séparé du marc, continue à fermenter lentement, et à dégager de l'acide carbonique : en attendant, il s'éclaircit, et les matières étrangères qui le rendaient trouble, se déposent, et forment ce que l'on appelle la *lie*. On le soutire de nouveau, et quelques mois plus tard, c'est-à-dire au printemps, on procède au *collage*.

L'opération du collage a pour but non-seulement de rendre le vin limpide, mais encore de lui enlever le ferment qu'il tient en suspension : on élimine ainsi une cause de fermentation, qui tend à se développer à l'époque où la température commence à s'élever dans les celliers.

On colle les vins rouges avec du blanc d'œuf, du sang, ou de la gélatine. Ces substances s'unissent au principe astringent du vin (tanin), et forment un composé insoluble floconneux, qui en se déposant, entraîne avec lui un peu de matière colorante, et en même temps tout ce qui trouble le vin.

La colle de poisson est préférée pour coller les vins blancs, parce qu'elle s'y coagule, bien qu'elle y rencontre peu de tanin.

Presque tous les vins mousseux de champagne se préparent avec du raisin rouge, dont le jus est généralement plus sucré que celui du raisin blanc. Par une première pression, on extrait un liquide, qui donne le vin le plus blanc ; puis le marc étant foulé, et soumis à une pression nouvelle, on obtient un jus qui donne le vin rosé.

Les moûts sont mis dans de grands tonneaux où la fermentation tumultueuse s'établit, et où le vin se débarrasse d'une partie de son ferment sous forme d'écume, ou de dépôt. Après 24 heures, on soutire dans des tonneaux que l'on conserve pleins, et qu'on ferme avec une bonde hydraulique. On soutire et on colle successivement 3 fois, à un mois d'intervalle, puis on introduit le vin ainsi épuré, dans des bouteilles, après y avoir ajouté de 3 à 5 °/₀ de sucre candi.

Les bouteilles doivent être fermées par des bouchons maintenus avec un fil de fer, et conservées dans une position horizontale. Le sucre que l'on a ajouté lors de l'*embouteillage*, éprouve la fermentation alcoolique sous l'influence du ferment qui existe encore dans le vin : le gaz acide carbonique, ne pouvant s'échapper, reste coërcé dans le vin même, et le rend mousseux : et comme le sucre que l'on a ajouté est en excès, relativement au ferment, il en résulte que le vin quoiqu'un peu aigrelet à cause de l'acide carbonique qu'il renferme, ne conserve pas moins un goût légèrement sucré.

Pendant la fermentation, le vin se trouble, par suite de l'altération qu'éprouve le ferment, et forme un dépôt. C'est pourquoi, il faut, après six mois, procéder au *dégorgeage*, opération la plus délicate de la fabrication du vin de champagne. A cet effet, on agite un peu la bouteille, afin de détacher le dépôt, et on la renverse graduellement, jusqu'à ce qu'elle devienne verticale, le goulot en bas : de cette manière le dépôt descend sur le bouchon. En ouvrant légèrement la bouteille, la pression intérieure chasse le liquide avec force, et fait sortir le dépôt.

Si par manque de soins, on peut faire du mauvais vin avec des raisins d'excellente qualité, jamais, au contraire, on ne fera du bon vin avec du raisin de qualité inférieure, quel que soit le soin qu'on y apporte. Aussi du raisin, qui n'aurait pas mûri suffisamment, donnera toujours un vin acide, et peu alcoolique. On peut remédier quelque peu à cet inconvénient, en introduisant du sucre dans le moût. Mais on se formerait une bien fausse idée de la véritable constitution du vin, si l'on ne voyait dans la *vinification* que le changement du sucre en alcool. Pendant le travail de la vinification, il se forme des combinaisons entre les acides libres, et l'alcool [1] ; combinaisons qui contribuent, avec les huiles essentielles particulières au raisin, à développer les parfums si variés, que l'on appelle *bouquets des vins* [2].

La conservation des vins ne demande pas moins de soins que leur fabrication. Si plusieurs des maladies des vins proviennent de la mauvaise qualité du raisin ou de l'imperfection des procédés de vinification, toujours est-il que quelques altérations résultent d'une conservation mal soignée.

L'*acidité*, par exemple, est la maladie la plus commune. Les causes qui l'engendrent, sont l'accès de l'air dans les bouteilles ou dans les fûts, la température trop élevée du cellier, les commotions.

Toutes ces causes se rattachent, on le voit, au mode de conser-

1. MM. Liebig et Pelouze ont découvert dans les résidus de la distillation des vins, un éther composé connu sous le nom d'*éther œnanthique* (C^4H^5O, $C^{18}H^{17}O^3$). Cette substance paraît être le résultat du contact prolongé de l'alcool avec un acide qui se forme pendant la fermentation du moût. On attribue à la présence de l'éther œnanthique, l'arome qui est propre aux vins (bouquet). Mais si telle en était la cause exclusive et unique, pourquoi tous les vins qui contiennent de cet éther n'auraient-ils pas le même bouquet au degré près ?

2. Cela paraît si vrai, qu'avec des raisins extrêmement mûrs, très-sucrés, et sans aucune acidité, on obtient souvent un vin fortement alcoolique, mais presque dépourvu d'arome. C'est en partant de ce fait que M. Vergnette-Lamotte explique pourquoi le vin soutiré de la cuve est plus spiritueux mais moins odorant que le vin plus acide extrait par le pressurage.

vation. On peut y remédier en ajoutant au vin acide du *tartrate neutre de potasse*. Ce sel partage sa base avec l'acide acétique : d'une part, il se forme du *bitartrate de potasse* qui se dépose en vertu de sa faible solubilité, et d'autre part, il se forme de l'*acétate de potasse*, qui est un sel très-peu sapide: dès lors l'acidité du vin disparaît.

La *pousse* se manifeste spécialement dans les vins qui se trouvent dans des tonneaux qu'on a négligé de *soufrer*. Cette maladie consiste en une fermentation particulière qui se développe tout à coup dans le fût, et détruit le sucre qui avait échappé à la première fermentation. Le vin acquiert ainsi une saveur amère. On arrête cette fermentation extraordinaire en transvasant le vin dans des barriques où l'on a fait brûler une mèche enduite de soufre [1].

La *graisse* est une maladie fréquente dans les vins pauvres en tanin. Elle est due à la présence d'une espèce de *gluten soluble*, qui détermine la fermentation visqueuse du vin et rend ce liquide filant. Cette maladie est commune aux vins blancs; leur première fermentation n'ayant pas eu lieu en présence de la rafle, ils n'ont pu emprunter à cette dernière le tanin qui aurait éliminé cette espèce de gluten en formant avec lui un composé insoluble.

Dans ce cas, la connaissance du mal rend facile le choix du remède: dès la première apparition de la maladie, on ajoute 15 grammes de tanin, ou 50 grammes de noix de galle, ou 100 grammes de pepins de raisin pilés, par pièce dè 230 litres: on complète le traitement par un collage.

Quelquefois, les vins acquièrent une coloration brune ou bleuâtre (*vins bleus*). Cela arrive lorsqu'ils ont éprouvé une altération par suite de laquelle une partie de leur tartrate de potasse s'est transformée en carbonate [2]. Ce dernier sel, en vertu de sa

1. Voici la théorie du *soufrage*. Le soufre, en brûlant, passe à l'état d'acide sulfureux. Cet acide, comme tous les antiseptiques, paralyse l'action des ferments. Les parois d'un tonneau soufré, doivent donc se trouver tant soit peu imprégnées d'acide sulfureux, l'atmosphère intérieure doit aussi en contenir; de sorte que le vin que l'on introduit dans ce tonneau se trouve dans un milieu conservateur.

2. D'après les expériences de M. Buchner, les tartrates, les citrates, les acétates, les oxalates alcalins, dissous, et mêlés à de petites quantités de ferments, passent, après quelques jours, à l'état de carbonates. Quand nous parlerons de l'*acétification*, on concevra comment ce passage de certains sels à l'état de carbonate n'est qu'un effet d'oxydation. Dans ce cas, comme dans la formation du vinaigre, le ferment sert de véhicule à l'oxygène, et il ne joue pas le même rôle que dans les fermentations proprement dites. Une pareille transformation peut encore avoir lieu sans addition de ferment, mais elle est très-lente et elle est due probablement à l'action des conferves, ou d'autres êtres organisés, qui se forment dans presque toutes les dissolutions aqueuses abandonnées à elles-mêmes.

réaction alcaline, modifie la matière colorante du vin, et la couleur du liquide devient bleuâtre. On peut y remédier, en ajoutant au vin une quantité d'acide tartrique suffisante pour rétablir l'acidité.

Bien d'autres défauts, qu'il n'est pas aussi facile de corriger, se manifestent dans les vins. C'est à peine, par exemple, si l'on affaiblit le *goût de fût* en agitant le vin avec de l'huile d'olive (1 litre par pièce de 230 litres). La substance odoriférante qui provient des moisissures intérieures des tonneaux se dissout en partie dans l'huile grasse, qui vient surnager sur le liquide.

M. de Vergnette-Lamotte a indiqué un moyen de conservation des vins, qui est en même temps un moyen d'amélioration. Cet habile œnologiste a observé que l'action du froid sur les vins en sépare une partie solide composée principalement de bitartrate de potasse, de matières colorantes et azotées, et une partie liquide solidifiable à – 6°. Les vins ainsi modifiés ont plus de nerf et plus de vivacité : leur richesse alcoolique est plus forte; ils ne sont plus sujets à subir la fermentation secondaire et à former un fort dépôt dans les bouteilles; en outre, ils sont d'une durée indéfinie.

On obtient ce résultat en laissant les vins exposés à l'action du froid pendant un laps de temps de six à huit jours, si le thermomètre est à — 9°; et de moitié seulement, si le thermomètre est à — 15°.

Comme dans les contrées vignobles, on ne peut pas toujours compter sur des froids assez intenses et assez prolongés, quelques cultivateurs abaissent la température des vins au moyen de mélanges réfrigérants. A cet effet ils défoncent le tonneau où se trouve le vin, et ils y plongent un seau annulaire métallique contenant un mélange réfrigérant. Bientôt la surface du seau se recouvre de glace. En répétant cette opération plusieurs fois de suite, s'ils ne parviennent pas au même résultat que produirait le froid naturel, ils parviennent néanmoins à donner plus de force aux vins faibles, à leur assurer une longue conservation, et à les rendre même propres à être embarqués.

La concentration par le froid serait applicable spécialement aux produits médiocres des premiers crus, dans certaines années peu favorisées, et surtout à ces vins fins et légers, mais *faibles de complexion*, dont les propriétaires ont un écoulement difficile [1].

Dans certaines contrées où le climat s'oppose à la culture de la

1. Voir pour de plus amples renseignements le travail de M. de Vergnette-Lamotte, publié dans les *Annales de chimie et de physique*, t. XXV, 3e série, page 353.

vigne, on supplée au vin par le jus fermenté de divers fruits à pulpe sucrée. Cette boisson porte le nom de *cidre* ou de *poiré*, suivant qu'elle a été préparée avec des pommes ou des poires. Sa fabrication annuelle est évaluée, pour la France, à 8 millions d'hectolitres, et représente environ la valeur de 60 millions de francs. C'est donc une fabrication assez importante pour que nous lui consacrions quelques moments d'attention.

Les nombreuses variétés de pommes employées dans la fabrication du cidre peuvent se diviser en trois classes distinctes :

Les pommes douces.
Les pommes acides.
Les pommes acerbes ou âpres.

Ces dernières fournissent, en général, un cidre plus alcoolique, plus clair, et d'une conservation plus facile. La récolte des pommes et des poires s'opère en secouant les branches pour faire tomber les fruits mûrs, puis en détachant par un *gaulage* ceux qui ont résisté.

L'époque la plus convenable pour la préparation des cidres est celle de la maturité des fruits, maturité que l'on ne suppose complète que six semaines après la récolte : en effet, après l'*abatage*, il se produit dans les pommes une deuxième maturation qui augmente la quantité du sucre, et à laquelle succède bientôt la putréfaction (*blessissement*) ; alors elles ne sont plus propres à la fabrication du cidre, car leur jus contient des principes putrescibles, qui sont la cause d'altérations ultérieures très-profondes. S'il importe donc que les fruits ne soient pas verts, il importe également qu'ils ne soient pas trop mûrs (*blets*) ; dans les deux cas, ils sont moins riches en matière sucrée. La maturité moyenne est ce qui convient le mieux.

Les analyses comparées des fruits à ces trois états différents le prouvent assez.

	POMMES.			POIRES.		
	Vertes.	Mûres.	Blettes.	Vertes.	Mûres.	Blettes.
Eau……	85,50	83,20	63,55	86,28	83,88	62,73
Matière sucrée……	4,90	11,00	7,95	6,45	11,52	8,77
Tissu végétal……	5,00	3,00	2,06	3,80	2,10	1,85
Gomme……	4,01	2,11	2,00	3,17	2,07	2,62
Albumine……	0,10	0,50	0,60	0,03	0,21	0,23
Acides malique, pectique, gallique, tannique, chaux, malates alcalins, huiles grasses et volatiles, chlorophile et matières azotées insolubles.	0,49	0,19	»»	0,27	0,22	»»
	100,00	100,00	76,10	100,00	100,00	76,20

Pour exprimer le suc, on écrase les fruits avec des pilons à bras, ou sous une meule verticale mise en mouvement par un manége, ou bien en les faisant passer à deux reprises entre deux cylindres cannelés qui peuvent se rapprocher à volonté. On ajoute généralement, pendant l'écrasage, 16 à 20 d'eau pour 100 de pommes. Les moyens mécaniques sont grossiers, car c'est à peine si l'on obtient ainsi la moitié du jus; ce qui prouve que les cellules où il est renfermé, n'ont pas été toutes déchirées. Il est probable que l'usage des râpes donnerait un résultat plus satisfaisant.

La pulpe reste entassée pendant douze à vingt-quatre heures; sa surface exposée à l'air se colore en rouge brun et donne au cidre cette coloration qu'on y recherche; le tissu cellulaire se désagrége davantage et rend la pression ultérieure plus efficace; enfin, les ferments s'y développent sous l'influence de l'air.

Après la macération, la pulpe est soumise à la presse, le suc qui s'en écoule est mis à fermenter dans des vases cylindriques : c'est ainsi qu'il se clarifie, par suite du dépôt spontané des substances lourdes, et de l'ascension des matières légères qui, entraînées par le gaz acide carbonique, viennent former une écume à sa surface. Dès que cette clarification spontanée est accomplie, on soutire le *cidre* et on en remplit des tonneaux de 7 à 8 hectolitres. Ici, la fermentation continue, mais d'une manière très-lente; toutefois, elle finit par changer en alcool la plus grande partie du sucre.

Plus la seconde fermentation avance, plus le cidre perd de sa saveur sucrée; il lui en reste cependant assez pour être considéré, dans cet état, comme une sorte de boisson de luxe; mais il ne tarde pas à éprouver une dernière fermentation qui lui donne une saveur acide et amère. On le nomme alors *cidre paré*, et c'est ainsi qu'on le préfère dans les pays de production.

Quant on tient à conserver une légère saveur sucrée au cidre, il faut s'opposer à sa fermentation complète. A cet effet, lors du soutirage, on met le liquide dans des petits barils soufrés, et plus tard dans des bouteilles où il devient mousseux.

Le cidre nouveau dépose une lie plus ou moins abondante, nuisible à la conservation du liquide fermenté. On n'a pas l'habitude de soutirer le cidre; on croit même que la lie exerce une action améliorante; mais, d'après M. Boussingault, c'est là une erreur grave : l'expérience lui a prouvé que cette boisson gagne beaucoup au soutirage.

Le cidre aussi a ses maladies : les plus communes tiennent à la mauvaise habitude de tirer cette boisson à la pièce au fur et à me-

sure des besoins, et à la mettre dans des fûts trop grands. Dans ces circonstances le cidre, surtout celui des pays froids et humides, perd souvent ses qualités sapides sous l'action immodérée de l'air, et *noircit* : on corrige quelque peu ce défaut par une addition de cassonade et de gomme. Quelquefois le cidre, qui a subi l'action trop prolongée de l'air, et en même temps celle de la lie, devient acide, et plus tard il se putréfie : alors il n'est plus propre qu'à être brûlé.

Enfin, une des maladies les plus communes au cidre est le *graissage*, maladie qui a de l'analogie avec la *graisse* des vins. On peut y remédier en introduisant dans la pièce (de 7 à 8 hectolitres) contenant le cidre filant, 3 litres d'alcool, ou 7 onces de cachou ou de sucre, ou 15 à 20 litres de poires concassées.

Au lieu de songer à combattre ces maladies, il vaudrait mieux les prévenir en mettant le cidre qui doit servir aux besoins journaliers, dans de petits tonneaux soufrés ou dans des bouteilles.

Le *poiré* se fabrique de la même manière que le cidre : cependant, comme il doit être incolore, loin d'exposer le fruit en tas à l'air, après le broyage, il faut le soumettre directement à la presse.

Les précautions nécessaires pour la conservation des vins blancs légers sont applicables au poiré, qui d'ailleurs est plus fort que le cidre et se conserve mieux.

Parmi les liqueurs fermentées qui remplacent le vin, dans les pays où l'on ne peut pas cultiver la vigne, une des plus considérables est la *bière*. La seule ville de Londres en consomme annuellement plus de 250 millions de litres; Paris n'en consomme que 15 millions.

La *bière* est le résultat de la fermentation alcoolique des matières amylacées, préalablement saccharifiées, et rendues aromatiques par les fleurs du *houblon*.

Comme il serait peu économique de se servir d'amidon ou de fécule, on opère d'ordinaire sur de l'orge, qui de toutes les céréales est une des moins coûteuses : d'un autre côté, cette graine en germant, développe de la *diastase*, qui est le principe saccharifiant par excellence; il en résulte que la matière première qui forme la base de la fabrication de la bière, est l'orge germée, ou *malt*.

Quatre opérations concourent à la confection de la bière : le *maltage* ou *germination de l'orge*, la *saccharification*, le *houblonnage* et la *fermentation*.

On commence par hydrater l'orge afin de la faire germer. A cet effet, on la met en contact avec 4 fois son volume d'eau; l'orge de bonne qualité, reste submergée; celle qui est avariée surnage,

et on l'enlève avec des écumoirs. On change l'eau plus ou moins de fois, suivant la saison ; lorsque les graines sont uniformément gonflées, et se laissent facilement écraser sous la pression de l'ongle, on les égoutte et on les porte au *germoir*.

Pour que la germination ait lieu, il faut le concours de l'humidité, de l'air et d'une température de + 14° à + 16°.

Le printemps est la saison la plus favorable au *maltage ;* c'est aux mois de mars et d'avril que la germination parcourt régulièrement toutes ses phases : aussi la meilleure bière est-elle appelée *bière de mars*.

L'orge hydratée est mise en couches de 50 à 60 centimètres d'épaisseur. Dès que la germination commence à se manifester, par l'apparition d'une proéminence blanchâtre (*radicule*), on diminue l'épaisseur de la couche, et l'on continue ainsi régulièrement, selon les progrès de la germination ; de sorte que la couche de l'orge n'aura plus que la hauteur d'un décimètre, lorsque la germination sera arrivée à la limite voulue.

Les brasseurs fixent cette limite au moment où la *gemmule* a acquis un développement égal aux $\frac{2}{3}$ de la longueur de la graine.

Pour arrêter la germination, on transporte les graines, d'abord sur le plancher d'un grenier à l'air libre, puis dans une étuve à courant d'air, que l'on désigne sous le nom de *touraille*. Cette étuve doit être construite de telle façon, que le grain germé y soit exposé à un courant d'air graduellement échauffé, car si l'on dépassait, par exemple, dès l'abord, la température de + 58° l'amidon hydraté formerait empois, et par la dessiccation ultérieure, il deviendrait corné, et presque impénétrable à l'eau. En chauffant progressivement, on peut atteindre, sans inconvénient, + 100°, température à laquelle la dessiccation est complète.

Après le *touraillage*, les radicelles sont devenues cassantes : on les détache, et on les sépare, à l'aide d'une espèce de crible que l'on appelle *tarare*.

Sous le nom de *touraillons*, les radicelles sèches provenant de l'orge germée, sont employées comme engrais. Elles sont très-azotées comme tous les organes naissants des végétaux.

Lorsque l'orge germée et sèche a été séparée de ses radicelles, il n'y a plus qu'à l'exposer pendant quelque temps à l'air, puis à la concasser, pour qu'elle se convertisse en *malt*.

Que s'est-il passé dans la graine, pendant sa germination? Quelque temps après l'apparition de la *radicule*, la *gemmule* s'est développée à son tour. Dès l'apparition de ce dernier organe (qui plus tard deviendra la tige), la diastase a commencé à se former ; sa formation est allée en augmentant avec la gemmule, de

sorte que celle-ci ayant atteint une longueur égale aux $\frac{2}{3}$ de la graine, la quantité de diastase qui s'est produite est déjà assez considérable : la quantité en augmenterait encore, si la germination durait davantage ; mais dans ce cas, il y aurait perte d'amidon, car ce serait aux dépens de cette substance, que la *gemmule* prendrait un plus grand développement. En arrêtant donc la germination à temps, on a un *malt* qui contient plus de diastase qu'il ne lui en faut pour que son amidon puisse se saccharifier.

La saccharification du malt, ou le *brassage*, s'opère dans de grandes cuves en bois (*cuves-matières*), munies d'un double fond percé de trous. Le faux fond destiné à supporter l'orge, est placé à quelques centimètres au-dessus du véritable fond. Dans l'intervalle qui sépare les deux fonds, se trouve le robinet de vidange, et un tube qui amène de l'eau chaude [1]. On introduit le malt dans la cuve, et par le fond, on fait arriver de l'eau à + 60°, dont le poids doit être une fois et demie celui du malt. On brasse le mélange avec des espèces de fourches, appelées *fourquettes ;* après une demi-heure de repos, on fait arriver dans la cuve, de l'eau à + 90° jusqu'à ce que la température de la masse ait atteint + 70° à + 75°. On brasse de nouveau, puis on ferme la cuve, et on laisse en repos environ pendant trois heures. Le liquide, qui prend à ce moment le nom de *moût*, est soutiré, et transporté dans les chaudières pour être soumis au *houblonnage*.

Par cette première opération, on n'enlève au malt que les $\frac{6}{10}$ de la matière qu'il peut fournir : aussi après le soutirage, introduit-on dans les cuves-matières, de l'eau à + 80° : sa quantité doit être moitié moindre, que celle employée précédemment. Après un nouveau brassage, et une heure de repos, on soutire, et ce second moût est ajouté au précédent. On achève d'épuiser le malt avec de l'eau bouillante, dont le produit sert ordinairement à la préparation de la *petite bière*.

Le malt épuisé et bien égoutté (drêche) est employé pour l'alimentation des animaux, notamment des vaches laitières. Il renferme beaucoup de matières grasses et azotées.

Voici ce qui s'est passé dans les *cuves-matières :* La première eau qu'on y a introduite, n'étant qu'à + 60°, n'a pu agir sur le malt, que pour en hydrater l'amidon. Lorsque, par l'addition d'une seconde quantité d'eau à + 90°, la température du mélange a été portée à + 70° ou + 75°, la diastase a commencé à agir sur

1. On a observé que l'eau qui se prête le mieux à la confection de la bière, est celle qui n'est point séléniteuse. L'eau des rivières devrait donc généralement être préférée à celle des puits.

l'amidon, et l'a transformé tout d'abord en dextrine : le repos ultérieur prolongé pendant trois heures, a permis à la diastase de continuer son action sur la dextrine, et de la transformer en glucose.

Ce que les brasseurs appellent le moût, n'est donc qu'une dissolution de glucose. On conçoit qu'en ajoutant des matières sucrées au moût (glucose, mélasse, sucre brut) ainsi qu'on le fait en France, on doit augmenter le rendement de la bière, sans que pour cela, il y ait fraude.

L'introduction des matières sucrées dans le moût des brasseurs a l'inconvénient de produire des bières sèches à la bouche : de plus, M. Calvert a observé que depuis que les brasseurs emploient le glucose il arrive que la fermentation ne s'accomplit pas entièrement, et que la bière tourne à l'huile. Cela provient de l'acide sulfurique que le sirop d'amidon renferme dans la faible proportion de $\frac{1}{60000}$ à $\frac{1}{80000}$.

Le même observateur a fait des essais avec des matériaux purs auxquels il a associé $\frac{1}{60000}$ d'acide sulfurique : il a obtenu une fermentation, mais les mélanges acides donnaient lieu à une fermentation bien moins abondante que les mélanges non acides. Suivant Berzélius, le moyen d'obvier à cet inconvénient, serait d'introduire dans le moût de bière un peu de tartrate de potasse, qui passerait à l'état de bitartrate, en cédant la moitié de sa base à l'acide sulfurique libre.

Le moût, au sortir des cuves, est transporté, avons-nous dit, dans les chaudières pour y être *houblonné*.

Le *houblon* est une plante de la famille des *urticées :* parmi les produits d'une sécrétion glanduleuse, dont le siége est à la base des *bractées* de ses cônes, il y en a deux qui sont utiles à la bière : Un principe amer qui communique à cette boisson un goût particulier, et une huile aromatique qui l'aromatise, et en protége, jusqu'à un certain point, la conservation.

Pour effectuer l'houblonnage, on fait bouillir le moût avec du houblon, dans des chaudières closes, afin d'éviter la dispersion de l'huile volatile. Un agitateur mécanique renouvelle, par son mouvement, le contact, et facilite l'aromatisation. La proportion du houblon est environ de 1 kil. par hectolitre de bière de table, et 2 kil. par hectolitre de bière de garde.

Le moût houblonné est reçu dans des réservoirs où il doit refroidir le plus vite possible, peur éviter qu'il ne s'altère. Ces réservoirs sont ordinairement des bacs, où la couche du liquide n'a pas plus de 0^m 15 de hauteur. Dans ces circonstances, outre que le refroidissement n'est pas assez rapide, le moût présentant à l'air une grande surface, peut subir des altérations qu'on a tout

intérêt à éviter. Aussi l'usage des refrigérants, par circulation d'eau et par vaporisation, semble-t-il se généraliser.

Ces appareils sont formés de conduits concentriques ou doubles, dans lesquels l'eau froide circule en sens inverse du liquide chaud, de manière à donner lieu à un échange méthodique de température [1].

Le moût refroidi est versé dans une cuve appelée *guilloire ;* ensuite, suivant sa densité et suivant la saison, on y ajoute 2 à 4 kilog. de levure par 1000 litres. Si la température de l'atelier est à peu près de + 20°, bientôt la fermentation se manifeste et dure de 24 à 48 heures. Pendant ce laps de temps, il se produit une grande quantité de gaz acide carbonique, et d'écume; le gaz est expulsé de l'atelier, à la faveur d'une bonne ventilation, pour éviter l'asphyxie des ouvriers; les écumes, qui débordent, sont conduites, au moyen d'une rigole, dans un réservoir spécial. Les cuves doivent être entretenues pleines.

On soutire le liquide pour le faire passer dans des quarts, où la fermentation reparaît bientôt, et il s'en écoule alors une mousse abondante, et épaisse qui, exprimée dans des sacs, constitue la *levure de bière*. Dès que la fermentation se ralentit (ce qui a lieu quelque temps après que l'écume est devenue blanche et légère) on clarifie la bière avec de la colle de poisson. Celle qui est destinée à l'exportation, est mêlée, avant d'être clarifiée, à 40 ou 50 grammes d'alun. Cette pratique ne semble pas avoir encore occasionné d'inconvénients : mais avant de l'adopter d'une manière définitive, il serait utile d'avoir des preuves certaines de son innocuité.

La bière, ainsi préparée, s'aigrit facilement au contact de l'air : celle de Bavière n'a pas ce défaut; ce qui est dû au procédé de préparation.

En France, en Angleterre et en Allemagne la fermentation de la bière, s'effectue tumultueusement à une température au moins de + 20°, dans un laps de temps très-court, et autant que possible, à l'abri du contact de l'air. En Bavière, la fermentation a lieu à + 8° ; elle marche avec une extrême lenteur, et le moût qui fermente présente à l'air une très-grande surface.

Dans ces circonstances le gluten soluble s'altère, devient insoluble, et se dépose sous forme de *lie*. Dès que le liquide fermenté ne contient plus de matières albuminoïdes, son alcool est soustrait aux chances d'acétification. C'est ce que nous verrons en parlant de l'alcool.

1. Voir la description détaillée de ces appareils dans le *Précis de chimie industrielle* de M. Payen, page 578, deuxième édition.

La *lie* de la bière bavaroise (levure de dépôt) est une matière particulière, qu'il ne faut pas confondre avec le dépôt qui a lieu dans les cuves, pendant la fermentation ordinaire. Aussi, ne peut-elle provoquer ni la fermentation alcoolique tumultueuse, ni la fermentation panaire; elle ne donne lieu qu'à cette fermentation lente, qu'on pourrait appeler *fermentation de dépôt*.

De toutes les boissons fermentées, la bière paraît être celle qui aux propriétés excitantes, réunit au plus haut degré, la faculté nutritive. C'est en effet ce que l'on doit croire, lorsqu'on songe, que d'après une analyse faite par MM. Payen et Poinsot, un litre de bonne bière de Strasbourg renferme 48gr 50 d'une matière solide, laquelle, vu sa richesse en azote, semblerait être, à poids égal, aussi nourrissante que la céréale elle-même. Cependant, cette faculté nutritive doit être singulièrement modifiée dans les bières où l'on a fait entrer du glocose. Plus il existe de cette dernière substance dans le moût, plus grande est la quantité du principe albuminoïde qui disparaît. La fermentation du premier se fait aux dépens de l'altération du second. Si l'on ajoute que l'introduction du glucose entraîne celle du sulfate de chaux, dont la proportion peut augmenter par suite de l'emploi des eaux de puits; si l'on ajoute que quelquefois le houblon est remplacé par la gentiane, ou le buis, on concevra que la bière ne réunira pas toujours les qualités que lui assigne sa composition normale.

Le phénomène principal qui domine toutes les industries que nous venons de passer en revue est la transformation de la matière sucrée en alcoöl. L'examen de cette dernière substance nous servira donc à compléter l'étude des sucres. Ainsi nous terminerons cette leçon par apprendre les moyens à l'aide desquels on isole l'alcool : en d'autres termes, nous nous ferons une idée succincte de l'*art de la distillerie*.

Les liquides sucrés, qui par suite de la fermentation sont devenus alcooliques, servent de matière première à l'art de la distillerie; aussi distille-t-on, non-seulement les vins, les cidres, les poirés et les bières, mais les sirops de fécule, les mélasses, les jus de cannes avariées, et les mélasses des betteraves, pourvu que toutes ces matières aient subi l'action des ferments alcooliques. Les substances féculentes et amylacées, telles que pommes de terre, céréales altérées, amidons et fécules de mauvaise qualité, peuvent également être consacrées à la distillation, dès qu'elles auront subi successivement la saccharification et la fermentation.

Le produit de la distillation d'un liquide fermenté est toujours de l'alcool plus ou moins étendu d'eau, qui suivant ses provenances portera des dénominations différentes; ainsi, on appelle *eau-de-*

vie de Cognac, les produits de la distillation des vins du Midi ; *taffia*, l'eau-de-vie tirée des mélasses brunes ; *rhum*, celle qui provient des sirops qui se forment dans le raffinage du sucre ; le riz et les fruits de l'*areca cathecu* donnent le *rack;* les prunes, le *slevovitza;* les cerises noires, le *kirsch;* les céréales, l'*eau-de-vie de grains*, etc.

L'alcool, quelle que soit sa provenance, est toujours isolé par distillation dans des appareils particuliers : nous allons décrire celui qui est le plus perfectionné [1].

L'art de la distillerie a toujours été en se perfectionnant, depuis Édouard Adam, de Montpellier, jusqu'à Derosne ; mais il était réservé à Édouard Laugier de simplifier tellement le procédé de distillation, que l'on a de la peine à croire que l'on puisse y apporter de nouvelles améliorations. Voici ci-dessous une esquisse de l'appareil Laugier (fig. 94), tel qu'il est adopté dans plusieurs grandes fabriques, et tel qu'il le sera tôt ou tard dans toutes les autres.

Commençons par nous rendre compte du chemin que parcourt la vapeur alcoolique qui s'élève du vin contenu dans les chaudières.

La chaudière A est chauffée directement. La vapeur alcoolique qui s'y engendre arrive par *a*, dans le vin de la chaudière B. Ce dernier liquide s'échauffe non-seulement en vertu de la vapeur qui lui arrive de A, mais aussi par la chaleur perdue du fourneau.
La vapeur qui se forme en B s'en va par *b* dans le *rectificateur*

1. Voici les différentes richesses alcoliques des vins, de la bière, du cidre et du poiré.

Noms et provenance.	Richesse alcolique exprimée en volumes.
Porto et Madère	20
Xeres-Lacryma	17
Madère vieux	16
Malaga-Chypre	15
Rhin	11 à 12
Tokai	9
Vins de la Yonne	10 à 13
Vins rouges de la Gironde	9 à 10
Vins blancs de la Gironde	9 à 15
Vins de Bourgogne	9 à 14
Cidre	4 à 9
Poiré	6,7
Bière de Strasbourg	3,5 à 4,5
Bière de Lille (rouge et blanche)	3
Bière de Paris (petite et double	1 à 2,5
Bourton-ale	8,2
Edinburgh-ale	5,7
Porter	4 à 4,5
Petite bière anglaise	1,2

R. C'est cette partie de l'appareil qui en constitue toute la supériorité; on y voit 6 ou 7 tronçons d'hélice *h h h*... qui se communiquent et se succèdent, ayant chacun une voie de retour indépendante *o o o*... Par une pareille disposition, toute la partie aqueuse qui se condense, rebrousse chemin, et rentre par O dans la chaudière B, sans exercer la moindre influence sur la vapeur qui continue à arriver : en sorte que, de tronçon en tronçon, l'alcool se condense de plus en plus sans ralentir ou interrompre son ascension. Il en est tout autrement dans les serpentins ascendants ordinaires, où

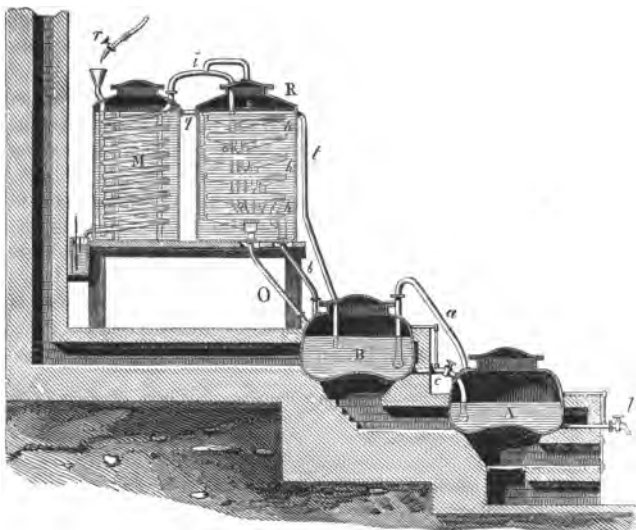


Fig. 94.

il y a constamment un courant de vapeur chaude qui monte, et un courant de liquide froid qui descend. De cette espèce de va-et-vient sans effet, il résulte une perte de temps et de feu, et le produit est faible.

La vapeur alcoolique, après cette rectification multiple, arrive par *i* dans le serpentin M, où elle se condense et coule dans un vase muni d'un trop-plein et d'un alcoomètre. Celui-ci mesure le degré de l'alcool qui sort de l'appareil, l'autre lui sert d'issue.

Voyons maintenant comment voyage le vin qui doit entretenir les chaudières et alimenter l'opération : il arrive par le robi-

net *r* dans le vase du serpentin M, se déverse par *q* dans le second vase du rectificateur R, d'où il passe par le tube *t* dans la chaudière B. Le conduit *c* lui permet d'entrer en temps et lieu dans la chaudière A, d'où il sort à l'état de vinasse, par le robinet de décharge *l*. Le vin jouant dans sa marche le rôle de liquide refrigérant, doit s'échauffer et prévenir ainsi toute perte de chaleur, car toute celle qui abandonne l'alcool dans son trajet par le rectificateur, passe dans le vin qui va être distillé.

Je n'entre pas dans de plus amples détails, n'ayant eu pour but que de vous donner une idée générale de l'opération. Je vous dirai seulement que les *vinasses* sont incinérées et deviennent ainsi une source assez abondante d'alcalis.

Maintenant que nous avons passé en revue les principales industries qui se rattachent à la fermentation, et qui presque toutes ont pour objet la production de l'alcool, il nous reste à apprendre ce que c'est que l'alcool lui-même. C'est par l'examen de ce corps que nous compléterons l'étude des matières amylacées et des sucres.

XXIVe LEÇON

ALCOOL. — ÉTHERS. — AMIDES.

SOMMAIRE. — *Alcool anhydre..* — Action de l'oxygène sur l'alcool, sous l'influence des ferments et des corps poreux. — Transformation de l'alcool en *aldéhyde* et en *acide acétique*. — Préparation et propriétés de l'aldéhyde. — Action des *acides* sur l'alcool. — Théories de l'éthérification. — *Hydrogène bicarboné*. — Action du *chlore* sur ce gaz. — Acides *éthionique*, *iséthionique* et *sulfate de carbyle*. — *Éther chlorhydrique*. — Action du chlore sur cet éther. — *Éther sulfhydrique* et *mercaptan*. — *Éther sulfurique* ordinaire. — Sa préparation et ses propriétés. — *Acide sulfovinique*. — Propriétés générales des *sulfovinates*. — *Éthers composés*. — Leurs caractères généraux. — Action de l'*ammoniaque sur les éthers*. — *Amides neutres et acides*. — Déshydratation des amides. — *Nitriles*. — *Imides*.

Messieurs.

Quelle que soit la perfection des appareils distillatoires, quelle que soit la richesse alcoolique des liquides fermentés, l'alcool obtenu directement sera toujours mêlé d'eau : le plus concentré en renfermera encore 10 à 15 centièmes.

Ce que les chimistes appellent *alcool absolu* ne peut être obtenu que par l'intervention de certains agents ayant le pouvoir de

lui enlever l'eau, qui résisterait aux distillations quelque réitérées qu'elles fussent [1].

L'agent qui convient le mieux à cet effet est la *chaux*. On laisse digérer pendant 24 heures une certaine quantité d'alcool à 90° centésimaux, sur de la chaux vive en petits fragments, puis on distille au bain-marie : on répète la même opération sur l'alcool obtenu, enfin on le distille sur du chlorure de calcium fondu.

L'alcool pur est un liquide transparent, très-fluide, très-mobile, incolore, agréablement aromatique, ayant une saveur brûlante. Sa densité, déterminée à + 15° est de 0,8021 : il bout à + 78°,41 sous la pression normale : jusqu'à présent, aucun froid artificiel n'est parvenu à le solidifier. Sa composition est $C^4 H^6 O^2$: la densité de sa vapeur est 1,589, ce qui correspond à 4 volumes.

1. Le produit des distilleries prend le nom d'*eau-de-vie*, lorsqu'il ne contient que 50 à 55 centièmes d'alcool : s'il en contient davantage, il est appelé *esprit-de-vin*. Pour connaître la richesse alcoolique de ces liquides, on se servait autrefois d'un aréomètre appelé *pèse-esprit de Cartier*. Cet instrument était gradué de telle sorte que le 0 marquait l'effleurement dans l'eau pure, et le 44° l'effleurement dans l'alcool absolu : l'intervalle entre ces deux points était divisé en 44 parties égales. Aujourd'hui on emploie généralement l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac, dont la graduation indique la richesse en centièmes du volume. L'échelle est comprise entre 0° qui correspond à l'eau pure, et 100° qui correspond à l'alcool absolu. Les indications de ce dernier aréomètre ne sont exactes qu'autant que le liquide que l'on essaie est à + 15° : dans le cas contraire, il faut avoir recours à des corrections, que l'on trouve toutes faites dans la brochure intitulée : *Instruction pour l'usage de l'alcoomètre centésimal et des tables qui l'accompagnent.*

L'emploi de l'alcoomètre n'est applicable qu'aux mélanges d'alcool et d'eau : si ces mélanges contiennent du sucre ou des matières salines, leur densité augmente considérablement, et dès lors les indications de l'instrument deviennent fautives. Dans ce cas on a recours à une expérience imaginée par Gay-Lussac, et qui consiste à introduire dans un petit alambic en cuivre étamé 300 c. c. de la liqueur que l'on veut essayer, et à la distiller au moyen d'une lampe. Le liquide se condense dans le serpentin, et tombe dans une éprouvette graduée par centimètres cubes. On arrête l'opération lorsque le volume du liquide distillé est égal à 100 c. c. On amène la liqueur à la température de + 15°, et on l'essaie par l'alcoomètre centésimal : le nombre indiqué par cet instrument sera divisé par trois ; le quotient représentera la teneur alcoolique de la liqueur essayée.

M. Silbermann a proposé un procédé fondé sur la propriété que présente l'alcool, d'être trois fois plus dilatable que l'eau pour une égale augmentation de température, entre 0° et 78° : il a l'avantage d'être très-rapide et d'être applicable à toute espèce de liqueur alcoolique, la présence des sels et du sucre ne changeant pas la dilatabilité de l'eau et celle de l'alcool. Il s'agit, en effet, de plonger une pipette graduée (qui jouera plus tard le rôle d'un thermomètre) dans le liquide à essayer, dont la température sera de + 25°. On aspire de manière que le liquide vienne effleurer le 0 de l'échelle gravée sur l'instrument : on en ferme alors l'extrémité inférieure au moyen d'un obturateur ajusté à un mécanisme particulier, on porte l'appareil dans un vase contenant de l'eau à + 50°, et on note la division de l'échelle à laquelle s'arrête le niveau du liquide. Le chiffre qui coïncide avec cette division représente la richesse alcoolique de la liqueur, l'instrument ayant été gradué par suite d'expériences directes faites sur des mélanges d'alcool et d'eau à proportions connues.

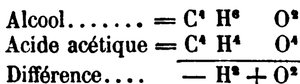
L'alcool est très-avide d'eau; lorsqu'on le mêle avec une certaine quantité de ce liquide, la température du mélange s'élève, et le volume diminue. Le maximum de contraction se manifeste lorsque le volume de l'eau ajoutée, est à celui de l'alcool : : 1000 : 1078. Leur volume collectif devient égal à 2000.

Mêlé avec de la glace pilée, ou de la neige, l'alcool à 0° peut faire descendre le thermomètre jusqu'à — 37°.

Après l'eau, l'alcool est le dissolvant le plus général : nous ferons remarquer qu'il est le principal dissolvant des substances très-hydrogénées. En effet, il dissout les résines, les corps gras, les essences, les matières colorantes, les alcaloïdes, etc., etc. L'eau, au contraire, dissout de préférence les corps dans lesquels l'hydrogène n'est pas en grand excès sur l'oxygène : ce qui confirme la règle, qu'entre le dissolvant et la matière à dissoudre il existe toujours quelque point de ressemblance.

L'alcool, même quand il serait mêlé avec de l'eau, n'est point attaqué par l'oxygène de l'air. Lorsqu'il s'oxyde et passe à l'état d'acide acétique, c'est qu'il se trouve en présence de quelques matières pouvant condenser l'oxygène et le lui transmettre. Un certain principe azoté du vin, le malt, le suc de pomme de terre et de topinambour, les copeaux de bois, spécialement ceux de hêtre rouge, le noir de platine, peuvent faire passer l'alcool à l'état d'acide acétique; toutes ces substances ne se comportent pas comme des ferments, mais comme des véhicules d'oxygène : les unes le condensent en vertu d'une force chimique, les autres en vertu d'une force physique [1]. L'acétification de l'alcool contenu dans le vin n'est donc pas un phénomène de fermentation, mais bien de combustion lente.

En comparant la composition de l'alcool et celle de l'acide acétique, on se rend compte de la transformation du premier de ces deux corps dans l'autre, sous l'influence des causes oxydantes.

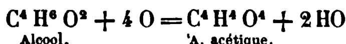


$$\begin{array}{lcl} \text{Alcool.......} & = & C^4\ H^6\ \ O^2 \\ \text{Acide acétique} & = & C^4\ H^4\ \ O^4 \\ \hline \text{Différence....} & & -\ H^2 + O^2 \end{array}$$

On voit que le tiers de l'hydrogène de l'alcool s'oxyde d'abord, et s'élimine sans doute sous forme d'eau; ensuite l'oxygène se fixe sur la molécule modifiée.

1. La fabrication du vinaigre ordinaire est fondée sur la propriété qu'ont certains corps poreux de nature organique, de pouvoir transmettre à l'alcool l'oxygène qu'ils tirent de l'air. Nous parlerons de cette industrie en étudiant la fabrication de l'acide acétique par la distillation du bois. C'est alors que nous examinerons les propriétés de l'acide acétique lui-même.

On pourrait donc représenter la théorie de l'acétification de l'alcool par cette équation :



$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} + 4\,O = \underset{\text{A. acétique.}}{C^4H^4O^4} + 2\,HO$$

Que l'alcool perde d'abord de l'hydrogène, avant de gagner de l'oxygène, on ne pourrait le contester : car lorsqu'on suit pas à pas l'action de certains corps sur l'alcool, on découvre une substance, l'*aldéhyde*, qui représente précisément de l'alcool appauvri de deux molécules d'hydrogène.



$$\underset{\text{Aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} = \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} - H^2$$

Que l'on place sur une assiette une capsule contenant du noir de platine : qu'on recouvre cette capsule avec une grande cloche tubulée en haut, et dont les bords reposeront sur l'assiette ; si, à l'aide d'un entonnoir à longue tige effilée, on fait tomber goutte à goutte de l'alcool sur le noir de platine, on voit qu'aussitôt des vapeurs vont se condenser sur les parois intérieures de la cloche : le liquide qui se réunit ainsi sur l'assiette est denature complexe, et l'on y trouve de l'*acide acétique* et de l'*aldéhyde* [1].

En oxydant l'alcool pur par l'oxygène naissant, on obtient encore plusieurs produits parmi lesquels figurent l'aldéhyde et l'acide acétique. On trouve parfois au vinaigre une saveur et une odeur particulières, que l'on attribue à la présence de l'aldéhyde : ce qui prouverait que, même dans la fabrication en grand, l'oxydation de l'alcool pourrait, dans quelques cas, être précédée par la déshydrogénation.

Lorsque l'alcool brûle lentement à une basse température, et au contact de l'air, sa combustion n'est jamais complète. Un fil de platine chauffé à + 250° ou à + 300°, et plongé dans de la vapeur d'alcool, donne naissance à de l'aldéhyde. De l'alcool qui tombe goutte à goutte sur une plaque chauffée à + 250°, produit encore de l'aldéhyde.

1. On y trouve aussi beaucoup d'*acétal*, qui semble être le produit d'une action secondaire. La composition de l'acétal est telle qu'on peut considérer ce corps comme une combinaison de deux équivalents d'éther et d'un équivalent d'aldéhyde : en effet, sa formule empyrique ($C^{12}H^{14}O^4$) peut être disposée de manière à représenter ces deux corps $\underset{\text{éther}}{2C^4H^5O} + \underset{\text{aldéhyde.}}{C^4H^4O^2}$. Plusieurs réactions confirment cette hypothèse. L'*acétal* est un liquide qui bout à + 75°, est soluble dans l'eau et l'alcool, et dont la densité est 0,844.

Tous ces faits rendent très-probable que la première modification qu'éprouve l'alcool, de la part des agents d'oxydation, consiste en une perte pure et simple d'hydrogène.

Au point de vue scientifique, l'aldéhyde est une substance trop importante pour ne pas nous y arrêter quelques instants.

Pour préparer l'aldéhyde, on introduit, dans une cornue tubulée très-spacieuse, un mélange de parties égales d'alcool (d = 0,842) et de bichromate de potasse. On adapte à la tubulure un entonnoir à robinet, dont la tige doit descendre jusqu'au fond de l'alcool : le col de la cornue sera engagé dans un tube réfrigérant, dont

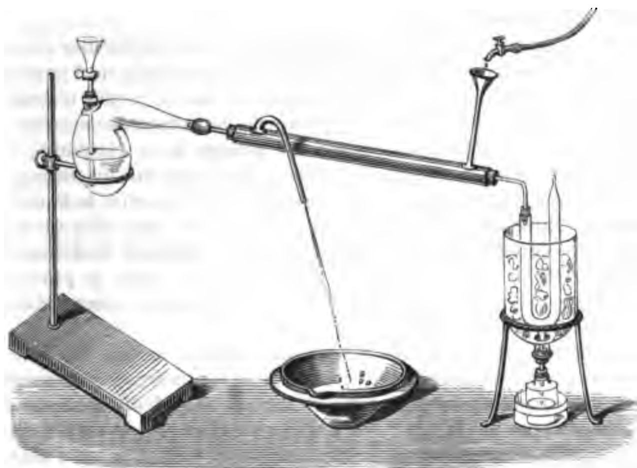


Fig 95

l'extrémité communiquera avec un tube en U. Ce dernier tube sera entouré d'un mélange réfrigérant, et aura dans sa courbure une voie d'écoulement qui communiquera avec un flacon également refroidi. Cette figure (fig. 95) représente l'ensemble de l'appareil.

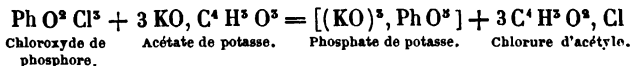
Ces dispositions prises, on introduit par l'entonnoir un peu d'acide sulfurique : un fort dégagement gazeux se manifeste aussitôt : dès qu'il diminue, on verse une nouvelle portion d'acide; on continue ainsi, jusqu'à ce que la quantité d'acide introduite dans la cornue soit égale au trois quarts du poids du mélange primitif; enfin, on chauffe légèrement avec une lampe à alcool, jusqu'à ce que le volume du produit soit égal environ à 20 centi-

mètres cubes, en supposant que l'on ait opéré sur 100 grammes de bichromate. Le produit de la distillation étant versé dans de l'éther saturé de gaz ammoniac, donnera lieu à la formation d'un dépôt cristallin d'*aldéhydate d'ammoniaque*. C'est de ce composé que l'on tire l'*aldéhyde pure*. A cet effet, on dissout les cristaux dans leur poids d'eau. et leur dissolution est introduite dans une petite cornue tubulée et munie d'un récipient refroidi : on verse par la tubulure un mélange de volumes égaux d'acide sulfurique et d'eau, puis on distille au bain-marie. Le liquide, qui passe dans le récipient, sera distillé à son tour sur du chlorure de calcium fondu : le produit de cette dernière distillation sera de l'aldéhyde pure.

Il y a un procédé beaucoup plus simple ; c'est de distiller à une douce chaleur, dans une cornue spacieuse, un mélange de 6 parties d'acide sulfurique concentré, 4 parties d'eau, 4 parties d'alcool (d = 0,800), et 6 parties de peroxyde de manganèse extrêmement fin. On adapte à la cornue une allonge et un récipient ; la première refroidie par un filet d'eau, le second par un mélange réfrigérant. Dès que la réaction est terminée, on retire le liquide qui se trouve dans le récipient, et on le distille deux fois sur du chlorure de calcium fondu. Le récipient de l'appareil distillatoire étant refroidi par un mélange réfrigérant, on verse le produit dans de l'éther ammoniacal, et l'on opère ensuite comme dans l'autre procédé.

Dans ces derniers temps M. Chiozza a indiqué un procédé général de préparation *des aldéhydes*, qui se recommande justement par son caractère de généralité. Il fait agir l'*hydrure de cuivre* découvert par M. Wurtz [1] sur le chlorure d'un radical : il s'opère un double échange, dont le résultat est la formation de l'aldéhyde appartenant au même acide auquel appartient le radical. La préparation de l'*aldéhyde normale* nous servira d'exemple.

En faisant agir du chloroxyde de phosphore (chlorure de phosphoryle, oxychlorure de phosphore) sur l'acétate de potasse, on obtient du chlorure d'acétyle.

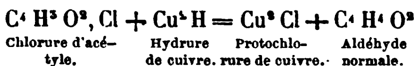


$$Ph\,O^2\,Cl^3 + 3\,KO, C^4\,H^3\,O^3 = [(KO)^3, Ph\,O^5] + 3\,C^4\,H^3\,O^2, Cl$$

Chloroxyde de phosphore. — Acétate de potasse. — Phosphate de potasse. — Chlorure d'acétyle.

Si l'on fait agir une molécule d'hydrure de cuivre, sur une molécule de chlorure d'acétyle, il se formera du protochlorure de cuivre, et de l'aldéhyde normale.

1. *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, p. 250



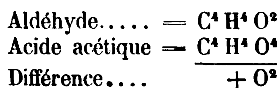
$$C^4H^3O^2,Cl + Cu^2H = Cu^2Cl + C^4H^4O^2$$

Chlorure d'acétyle. Hydrure de cuivre. Protochlorure de cuivre. Aldéhyde normale.

Si à la place du *chlorure d'acétyle*, on met le *chlorure de benzoïle*, le *chlorure de cumyle*, etc., etc. On aura l'*aldéhyde benzoïque* (essence d'amandes amères), l'*aldéhyde cuminique* (cuminol), etc., etc.

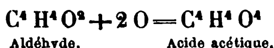
L'*aldéhyde* est un liquide incolore doué d'une odeur suffocante et caractéristique, et dont la densité déterminée à $+18^o$, est 0,790 : elle bout à $+21^o$, brûle avec une flamme blanche, n'a aucune réaction, et se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa composition est représentée par $C^4H^4O^2$.

L'aldéhyde est caractérisée par deux réactions bien nettes, et bien tranchées. Exposée à l'air, elle passe à l'état d'acide acétique. Elle réduit très-promptement l'oxyde d'argent. Ces deux effets se rattachent à la même cause ; c'est-à-dire à la grande affinité de l'aldéhyde pour l'oxygène. Il suffit de verser quelques gouttes d'aldéhyde dans un ballon un peu humide, pour que, à l'instant même, elle se transforme en acide acétique. En comparant la composition de ces deux corps, on voit que la transformation de l'un dans l'autre, est un effet d'oxydation :



Aldéhyde..... $= C^4H^4O^2$
Acide acétique $= C^4H^4O^4$
Différence.... $+ O^2$

Le phénomène peut donc être exprimé par cette équation :



$$C^4H^4O^2 + 2\,O = C^4H^4O^4$$

Aldéhyde. Acide acétique.

Lorsqu'on chauffe légèrement une dissolution d'azotate d'argent ammoniacal contenue dans un tube en verre ou dans un petit ballon, et à laquelle on a ajouté un peu d'aldéhyde, on voit aussitôt les parois intérieures du récipient se recouvrir d'un enduit métallique miroitant du plus bel effet. Dans cette expérience, c'est à l'oxyde d'argent que l'aldéhyde emprunte l'oxygène nécessaire pour se convertir en acide acétique ; l'argent devenu libre se dépose sur le verre en une couche très-mince et très-unie.

Les alcalis peuvent également servir à faire reconnaître l'aldéhyde. Si l'on chauffe un peu de cette substance, avec une dissolution alcaline, le mélange se colore, et bientôt on y voit paraître une matière résineuse brune, douée d'une odeur savonneuse repoussante. C'est cette même odeur qui se manifeste, lorsqu'on

fait bouillir, en présence de l'air, unè dissolution alcoolique de potasse ou de soude.

L'aldéhyde est donc caractérisée par la rapidité de son passage à l'état d'acide acétique, et par la résine noire fétide qu'elle engendre sous l'influence des alcalis.

Les transformations moléculaires qu'éprouve l'aldéhyde, ne sont pas moins dignes d'intérêt. Lorsqu'on conserve cette substance dans un tube hermétiquement fermé, et à la température de 0°, elle se solidifie, et cristallise : elle redevient liquide à + 2°, mais son point d'ébullition s'est élevé à + 94°, et la densité de sa vapeur est devenue trois fois plus forte : on dirait que trois de ces molécules primitives n'en font plus qu'une. Dans cet état elle porte le nom d'*élaldéhyde* ($C^{12}H^{12}O^{6}$).

L'état de solidité peut devenir constant chez l'aldéhyde, lorsque hermétiquement fermée dans un tube de verre, elle reste, pendant très-longtemps, exposée à une température de + 15° à + 20°. Elle prend alors la forme de prismes allongés, volatils à + 120° sans se fondre. Modifiée de cette sorte, elle porte le nom de *métaldéhyde*.

La découverte et l'étude de l'aldéhyde sont dues à M. Liebig.

Revenons à l'alcool.

Nous savons que l'alcool pur exige le concours de certaines circonstances particulières, pour être attaqué par l'oxygène de l'air : nous savons aussi, que sous l'influence d'actions oxydantes lentes, l'alcool perd d'abord deux molécules d'hydrogène, et se convertit en *aldéhyde;* plus tard, il gagne deux molécules d'oxygène, et se convertit en *acide acétique*.

Alcool	=	$C^{4}H^{6}O^{2}$
Aldéhyde.....	=	$C^{4}H^{4}O^{2}$
Acide acétique	=	$C^{4}H^{4}O^{4}$

Examinons l'action des acides sur l'alcool, et fixons d'abord notre attention sur celle de l'acide sulfurique. Nous verrons que cet acide dédouble toujours l'alcool, et que selon les circonstances, tantôt il se combine avec les produits du dédoublement, tantôt, au contraire, il les laisse libres.

Que l'on verse peu à peu une partie d'alcool absolu, sur deux parties d'acide sulfurique concentré, en évitant que la température du mélange s'élève au-dessus de + 70° : dès que la masse sera devenue froide, qu'on y ajoute de l'eau, et qu'on la sature avec du carbonate de barite; il se formera une quantité considérable de sulfate de cette base, et la partie liquide séparée par filtration, et concentrée ensuite à une douce chaleur, ou dans le

vide, donnera un sel de barite cristallisé en belles lames incolores. Ce sel dissous dans l'eau, puis décomposé avec soin par l'acide sulfurique, fournira du sulfate de barite, et un acide soluble, appelé *acide sulfovinique*. Ce dernier évaporé dans le vide, prend la consistance d'un sirop, dont la composition est $C^4H^6O^2,2SO^3$.

On pourrait penser que l'acide sulfovinique est un composé d'alcool et d'acide sulfurique : mais il n'en est pas ainsi, car le sel baritique d'où il provient, a la composition suivante :



$$BaO, C^4H^5O, 2SO^3$$

Or, nous savons que la formule d'un sel devient celle de son acide, si à la place de la base on met une molécule d'eau. En opérant ainsi pour le sulfovinate de barite, on trouve par l'acide sulfovinique la formule suivante :

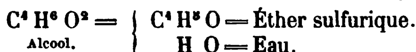


$$HO, C^4H^5O, 2SO^3$$

L'acide sulfurique, en agissant sur l'alcool, l'a donc dédoublé en eau, et en ce que nous allons connaître sous le nom d'*éther sulfurique :* il s'est combiné avec ces deux produits, et a formé un acide normal. Dans l'acide sulfovinique, il n'y a pas d'alcool ; ses éléments s'y trouvent, mais différemment groupés.

Si l'on chauffe une cornue contenant un mélange de 100 parties d'acide sulfurique concentré, de 50 parties d'alcool absolu, et de 20 parties d'eau ; si en même temps, on y fait arriver un filet d'alcool absolu, en prenant toutes les précautions pour que la température du mélange reste toujours à + 140°, il distillera simultanément de l'éther sulfurique et de l'eau : *le poids collectif de ces deux produits sera égal à celui de l'alcool qui aura disparu pendant l'expérience.*

La composition de l'éther sulfurique étant C^4H^5O, et celle de l'alcool étant $C^4H^6O^2$, on voit que dans ces circonstances, l'acide sulfurique n'a fait que dédoubler l'alcool, en éther sulfurique, et en eau, sans contracter aucune combinaison. Ainsi :

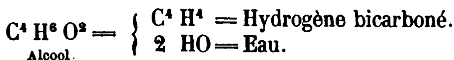


$$\underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \begin{cases} C^4H^5O = \text{Éther sulfurique.} \\ H\ O = \text{Eau.} \end{cases}$$

Supposez maintenant une cornue disposée de telle sorte que l'on puisse recueillir les gaz qui s'en dégagent : si dans cette cornue se trouve un mélange bouillant formé de 10 parties d'acide sulfurique et de 3 parties d'eau, et si l'on y fait arriver un courant de vapeur d'alcool absolu, en ayant soin d'entretenir la température entre + 160° et + 165°, il distillera de l'eau et de l'alcool, et il se dégagera en même temps de l'hydrogène bicarbonné. Si l'on tient

compte de l'eau qui est passée dans le récipient, de l'alcool qui y a été entraîné mécaniquement, et du gaz qui s'est dégagé, on trouvera *que leur somme est égale à la quantité de vapeur d'alcool entrée dans la cornue.*

Dans ce cas, le dédoublement de l'alcool a été, pour ainsi dire, plus avancé que le précédent. Au lieu d'une molécule d'eau et d'une molécule d'éther sulfurique, il s'est formé deux molécules d'eau et une molécule d'hydrogène bicarboné

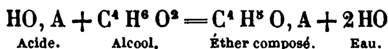


$$\underset{\text{Alcool}}{C^4H^6O^2} = \begin{cases} C^4H^4 = \text{Hydrogène bicarboné.} \\ 2\ HO = \text{Eau.} \end{cases}$$

En résumé, à + 70° l'acide sulfurique dédouble l'alcool en eau et en éther, et entre en combinaison avec ces deux corps : à + 140° il le dédouble purement et simplement en eau et en éther : à + 165° en eau et en hydrogène bicarboné.

Tous les acides ne donnent pas des résultats aussi variés. L'on ne connaît que l'acide borique anhydre qui puisse décomposer l'alcool en eau et en hydrogène bicarboné. On ne connaît que l'acide phosphorique très-concentré, et l'acide arsénique, qui en agissant sur l'alcool produisent de l'éther : enfin, de tous les acides ceux qui peuvent donner plusieurs séries de sels sont les seuls qui, par leur contact avec l'alcool, produisent des acides viniques[1]. Au contraire, les acides dédoublent pour la plupart l'alcool en éther et en eau, se combinent avec le premier de ces deux produits et forment un composé neutre que l'on connaît sous le nom générique d'*éther composé*[2].

La formule générale des éthers composés est C^4H^5O,A : elle rend compte de l'action la plus commune des acides sur l'alcool. En effet, HO,A représentant un acide normal quelconque, la formation d'un éther composé s'explique par l'équation suivante :



$$\underset{\text{Acide.}}{HO,A} + \underset{\text{Alcool.}}{C^4H^6O^2} = \underset{\text{Éther composé.}}{C^4H^5O,A} + \underset{\text{Eau.}}{2HO}$$

En résumé, l'action générale des acides sur l'alcool peut donner lieu à 4 résultats différents :

1. Principaux acides pouvant produire des acides viniques.

Acide sulfurique.	Acide sulfocarbonique.
— phosphorique.	— oxalique.
— arsénique.	— tartrique.
— carbonique.	— mucique.

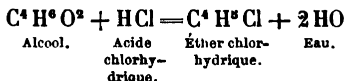
2. L'acide sulfurique peut, lui aussi, donner naissance à un éther neutre composé (l'éther sulfatique C^4H^5O,SO^3), non pas en agissant directement sur l'alcool, mais bien sur l'éther sulfurique.

1° Formation d'un acide vinique;
2° — d'éther sulfurique;
4° — d'hydrogène bicarboné;
4° — d'un éther composé neutre.

L'action des *hydracides* produit des effets plus simples. Si l'on fait arriver dans de l'alcool absolu froid, un courant de gaz chlorhydrique, jusqu'à ce que le liquide devienne fumant; si on le soumet ensuite à une légère chaleur, il se dégage un gaz qui, lavé et convenablement refroidi, se liquéfie. Ce produit est l'*éther chlorhydrique*, dont la formule est C^4H^5Cl.[1] Cette formule rappelle l'éther sulfurique (C^4H^5O) dans lequel l'oxygène aurait été remplacé par du chlore.

Guidés par ce rapprochement, nous pouvons nous expliquer de quelle manière l'acide chlorhydrique agit sur l'alcool.

Sous l'influence de l'hydracide, l'alcool se dédouble en eau et en éther sulfurique. Ce dernier se trouvant à l'état naissant cède son oxygène à l'hydrogène de l'hydracide, et forme de l'eau : ses autres éléments se combinent avec le chlore et forment une nouvelle espèce d'éther



$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + 2HO$$

Alcool. Acide chlorhydrique. Éther chlorhydrique. Eau.

Tous les hydracides se comportant comme l'acide chlorhydrique, on peut dire qu'autant il y a d'hydracides autant il y a d'éthers semblables à l'éther chlorhydrique[2] : réunis avec l'éther sulfurique ordinaire, ils constituent la classe des *éthers simples*.

La considération que les acides ne pouvant donner qu'une seule

1. L'éther chlorhydrique a été proposé dans ces derniers temps comme un excellent anesthésique, et pouvant remplacer avec avantage le chloroforme. Comme il offre quelque difficulté à cause de sa grande volatilité (il bout à + 12,5) on a songé à le rendre plus fixe en le dissolvant dans un tiers environ de liqueur des Hollandais, ou bien encore en en dissolvant 3 à 4 volumes dans un volume de chloroforme, ou 6 à 7 dans un de benzine.

Suivant M. Robin, il paraît que l'anesthésie provoquée par de pareils mélanges n'est précédée d'aucune excitation · c'est un état léthargique succédant à un doux sommeil; le réveil facile, n'est suivi d'aucun malaise apparent.

L'éther bromhydrique, qui bout à 40°,7, pourrait aussi remplacer avec avantage le chloroforme.

2.

Éther chlorhydrique....	C^4H^5Cl
— bromhydrique....	C^4H^5Br
— iodhydrique......	C^4H^5I
— cyanhydrique....	C^4H^5Cy
— sulfhydrique.....	C^4H^5S
— sélénhydrique....	C^4H^5Se
etc., etc.,	etc.

série de sels (acides monoatomiques, unimoléculaires) n'engendrent jamais d'acides viniques, et que les acides polyatomiques donnent naissance aussi bien aux acides viniques qu'aux éthers composés neutres; cette considération, dis-je, a fait penser que l'alcool est un hydrate d'éther, et que celui-ci est un corps comparable aux oxydes basiques. Tout ce qui ne serait pas oxygène dans l'éther sulfurique formerait un radical, l'éthyle C^4H^5, doué de la propriété de jouer le rôle d'un métal. D'après cette idée, l'éther sulfurique serait de l'oxyde d'éthyle (C^4H^5,O); les éthers simples provenant de l'action des hydracides sur l'alcool, seraient du chlorure (C^4H^5,Cl), ou du bromure (C^4H^5,Br), ou du cyanure (C^4H^5,Cy), etc., etc., d'éthyle, les acides viniques seraient des sels acides; les éthers composés des sels neutres.

Cette théorie est née en Allemagne; elle a été précédée par une autre théorie tout aussi ingénieuse, inventée en France. D'après MM. Dumas et Boullay, l'alcool serait un bihydrate d'hydrogène bicarboné, l'éther en serait le monohydrate; les éthers simples seraient des combinaisons de ce même gaz avec les hydracides; les éthers composés et les acides viniques seraient des sels neutres ou acides, dont l'hydrogène bicarboné serait la base.

La théorie allemande attribue à l'éther ordinaire la faculté basique, la théorie française l'attribue à l'hydrogène bicarboné.

Quelle que soit de ces deux théories celle qui mérite la préférence, nous remarquerons que toutes les deux peuvent également servir à expliquer la plus grande partie des faits connus, et que toutes les deux ont rendu et rendent encore de grands services à la science. En réunissant en un seul faisceau une multitude de faits en apparence très-différents, elles aident non seulement à les retenir, mais à en découvrir de semblables et même de nouveaux.

Les deux séries de formules que voici vous serviront à comparer ces deux théories :

	Théorie allemande.	Théorie française.
Alcool	$C^4H^5,O+HO$	C^4H^4+2HO
Éther ordinaire	C^4H^5,O	C^4H^4+HO
Éthers simples	C^4H^5,X	C^4H^4+HX [1]
Éthers composés	$C^4H^5,O+A$	C^4H^4+HO+A [2]
Acides viniques	$C^4H^5,O+A+HO,A$	$C^4H^4+HO+A+HO,A$ [3]

1. X = Cl... Br... I... Cy... S... etc., etc.

2. A = un acide quelconque supposé anhydre.

3. Il y a environ dix ans que M. Gerhardt a interprété d'une manière toute particulière la constitution de l'alcool, et par conséquent celle des éthers.

Par des considérations qu'il a développées dans le t. X de la *Revue scientifique*, dans son *Précis de chimie organique*, et dans son *Introduction à l'étude de la*

Nous venons d'examiner à un point de vue général l'action des acides sur l'alcool, étudions-en maintenant les produits.

Je ne vous dirai rien, ni du procédé ordinaire de préparation, ni des propriétés principales de l'hydrogène bicarboné : je vous en ai déjà parlé précédemment (voir 8e leçon, p. 256), mais j'attirerai votre attention sur quelques traits de l'histoire chimique de ce gaz, traits que vous ne pouvez mieux saisir que dans ce moment.

chimie, il a été amené à considérer toutes les combinaisons comme étant représentées par deux volumes de vapeur : il a par conséquent dédoublé la plus grande partie des formules généralement adoptées, et beaucoup de nombres proportionnels *. La formule de l'alcool correspondant à 4 volumes de vapeur, a donc été dédoublée ; elle est devenue (C^2H^6O) mais celle de l'éther, ne représentant de son côté que 2 volumes de vapeur, a été conservée. D'après cela, l'on voit que la théorie qui considère l'alcool comme un hydrate, et l'éther comme un produit du dédoublement de ce même alcool, ne pourrait plus être admise.

M. Gerhardt fait dépendre la formation de l'éther de la décomposition de l'acide sulfovinique $C^2H^6SO^4$. En supposant que deux de ces molécules, sous l'influence de la chaleur et d'une molécule d'eau, se décomposent de manière à rendre libre 2 molécules d'acide sulfurique, il est évident qu'il restera de l'éther ($C^4H^{10}O$). En effet :



$$(C^2H^6SO^4)^2 + HO = C^4H^{10}O + 2SH^2O^4$$

Acide sulfovinique. Éther. Acide sulfurique.

D'après cette théorie, l'éther sulfurique, loin de provenir d'un dédoublement, serait au contraire le résultat immédiat d'une condensation. Une partie des éléments de deux molécules d'acide sulfovinique, se réuniraient entre eux et à ceux de l'eau pour former de l'éther.

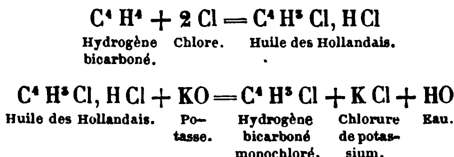
Plus tard, M. Williamson, en s'appuyant sur certaines expériences, est venu confirmer les vues de M. Gerhardt, en ce qui touche les formules de l'alcool et de l'éther : il s'est même trouvé d'accord sur ce que la formation de l'éther serait précédée par celle de l'acide sulfovinique ; mais le chimiste anglais à conçu le mécanisme de l'éthérisation d'une manière toute particulière : il y a vu des doubles échanges. D'accord avec les unitaires, il a considéré l'alcool et l'acide sulfurique comme des corps binomes, c'est-à-dire comme des composés formés de deux parties, pouvant être remplacées par double décomposition. L'acide sulfurique est donc $\frac{H}{H}SO^4$, l'alcool $\frac{C^2H^5}{H}O$, l'eau $\frac{H}{H}O$.

Qu'arrive-t-il, lorsqu'on met en présence l'acide sulfurique et l'alcool? Il y a échange entre une molécule d'hydrogène de l'acide et la molécule C^2H^5 de l'alcool,

* Nombres proportionnels des principaux corps simples,

	D'après M. Gerhardt.		D'après Berzélius.
O	= Oxygène.....	100,00	100,00
H	= Hydrogène...	6,25	12,50
C	= Carbone.....	75,00	75,00
N	= Azote.......	87,50	175,00
Cl	= Chlore......	221,87	443,30
S	= Soufre......	200,00	200,00
P	= Phosphore...	200,00	400,00
K	= Potassium...	243,75	489,00
F	= Fer.........	175,00	350,00
	etc.,	etc.,	etc.

Voyons d'abord la manière remarquable dont l'hydrogène bicarboné se comporte sous l'action du chlore. Lorsque ces deux gaz sont mis en contact l'un avec l'autre, ils se combinent et donnent naissance à ce que l'on est convenu d'appeler l'*huile des Hollandais* ($C^4 H^4 Cl^2$). D'après la composition de cette substance, on dirait que les deux gaz se sont combinés directement : mais si l'on fait bouillir cette huile avec une dissolution alcoolique de potasse, on obtient du chlorure de potassium, et un nouveau corps gazeux, semblable à de l'hydrogène bicarboné, dont une molécule d'hydrogène aurait été remplacée par une molécule de chlore. *C'est de l'hydrogène bicarboné monochloré.* De façon que la composition de l'huile des Hollandais est véritablement $C^4 H^3 Cl, H Cl$. Ainsi :



$$C^4 H^4 + 2\,Cl = C^4 H^3 Cl, H Cl$$

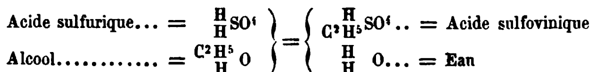
Hydrogène bicarboné. Chlore. Huile des Hollandais.

$$C^4 H^3 Cl, H Cl + KO = C^4 H^3 Cl + K Cl + HO$$

Huile des Hollandais. Potasse. Hydrogène bicarboné monochloré. Chlorure de potassium. Eau.

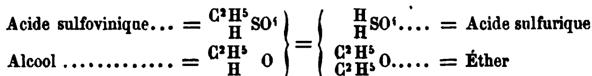
L'hydrogène carboné monochloré, soumis à son tour à l'action du chlore, se comporte comme l'hydrogène bicarboné lui-même : c'est-à-dire qu'il semble absorber du chlore purement et simplement ; mais en réalité, c'est encore une de ses molécules d'hydrogène qui est remplacée par une molécule de chlore, en même temps qu'associée à du chlore elle-même, elle reste dans le nou-

de sorte que, à la place de l'acide sulfurique on a de l'acide sulfovinique, et à la place de l'alcool on a de l'eau. Effectivement :



$$\left.\begin{array}{l}\text{Acide sulfurique...} = \begin{array}{c}H\\H\end{array} SO^4 \\ \text{Alcool............} = \begin{array}{c}C^2H^5\\H\end{array} O\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\begin{array}{c}H\\C^2H^5\end{array} SO^4 .. = \text{Acide sulfovinique} \\ \begin{array}{c}H\\H\end{array} O... = \text{Eau}\end{array}\right.$$

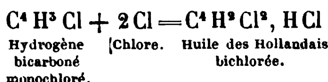
Un autre échange a également lieu, suivant M. Williamson, entre l'acide sulfovinique et l'alcool, lorsqu'ils se trouvent en contact l'un avec l'autre dans des conditions toutes particulières. Alors la molécule $C^2 H^5$ de l'acide sulfovinique échange sa place avec la molécule d'hydrogène de l'alcool ; il se forme alors, d'une part, de l'acide sulfurique, d'une autre part de l'éther.



$$\left.\begin{array}{l}\text{Acide sulfovinique...} = \begin{array}{c}C^2H^5\\H\end{array} SO^4 \\ \text{Alcool ....} = \begin{array}{c}C^2H^5\\H\end{array} O\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\begin{array}{c}H\\H\end{array} SO^4.... = \text{Acide sulfurique} \\ \begin{array}{c}C^2H^5\\C^2H^5\end{array} O..... = \text{Éther}\end{array}\right.$$

En voyant l'alcool attaqué tour à tour par deux acides dont l'un est engendré par l'autre, on s'explique pourquoi avec une quantité limitée d'acide sulfurique on peut transformer en éther une quantité illimitée d'alcool.

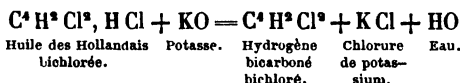
veau composé. C'est une huile des Hollandais, plus riche en chlore



$$C^4H^3Cl + 2Cl = C^4H^2Cl^2, HCl$$

Hydrogène bicarboné monochloré. — Chlore. — Huile des Hollandais bichlorée.

Ce nouveau produit, traité par la potasse, met en liberté l'hydrogène bicarboné bichloré



$$C^4H^2Cl^2, HCl + KO = C^4H^2Cl^2 + KCl + HO$$

Huile des Hollandais bichlorée. — Potasse. — Hydrogène bicarboné bichloré. — Chlorure de potassium. — Eau.

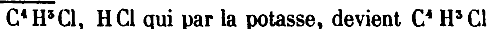
L'hydrogène bicarboné bichloré devient, sous l'action du chlore, l'*huile des Hollandais trichlorée* C^4HCl^3, HCl, qui, par l'action de la potasse, devient l'hydrogène bicarboné trichloré C^4HCl^3.

Enfin, en épuisant l'action du chlore sur tous ces produits, on obtient un corps cristallisé, le *sesquichlorure de carbone de Faraday* C^4Cl^4, Cl^2, qui, distillé brusquement, donne le chlorure de carbone C^4Cl^4; c'est-à-dire de l'hydrogène bicarboné, dont tout l'hydrogène a été remplacé par du chlore.

En rapprochant tous ces faits, on voit que l'hydrogène bicarboné, soumis à l'action du chlore, perd successivement tout son hydrogène, et que chaque nouveau produit reste toujours associé aux éléments d'une molécule d'acide chlorhydrique : et si l'on tient compte de l'action de la potasse, on voit aussi que l'hydrogène bicarboné, en éprouvant tour à tour ces deux actions, peut donner naissance à huit produits différents.



C^4H^4



C^4H^3Cl, HCl qui par la potasse, devient C^4H^3Cl



$C^4H^2Cl^2, HCl$ id. id. $C^4H^2Cl^2$



$C^4H\ Cl^3, HCl$ id. id. $C^4H\ Cl^3$



$C^4\ Cl^4, Cl^2$ qui par la chaleur devient $C^4\ Cl^4$

Je vous ai entretenus de ce groupe de faits, parce qu'il présente un exemple de ce que les chimistes appellent un *phénomène de substitution*. L'hydrogène paraît vraiment remplacé par le chlore, sans que la constitution moléculaire de la substance où le phénomène s'accomplit soit radicalement modifiée. Ainsi, C^4H^4 représente 4 volumes, et C^4H^3Cl.... $C^4H^2Cl^2$, etc., etc., représentent également 4 volumes.

En attribuant, par la pensée, une forme quelconque à un système de molécules chimiques, on conçoit que, par voie de substitution, on puisse remplacer plusieurs de ces molécules par d'autres de nature différente, sans que la forme primitive du système général en soit altérée.

Nous rencontrerons à chaque instant des faits semblables, et qui seront encore plus saisissants; car nous verrons des acides et des bases conserver leurs propriétés chimiques fondamentales, malgré les substitutions que ces corps auront éprouvées.

L'hydrogène bicarboné, mis en contact avec des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, se combine avec cet acide, et donne naissance au *sulfate de carbyle* ($C^4H^4, 4SO^3$). Ce composé, en absorbant peu à peu l'humidité, passe à l'état d'*acide éthionique* ($C^4H^5O, 4SO^3$), qui bouilli avec de l'eau, se dédouble en *acide iséthionique* ($C^4H^5O, HO, 2SO^3$) et en acide sulfurique. On remarquera que l'acide iséthionique est isomère avec l'acide sulfovinique, mais il en diffère par sa plus grande stabilité.

Nous avons déjà dit comment on prépare l'*éther chlorhydrique*. Toutefois, on suit le plus souvent un procédé que l'on doit à M. Thénard. Il consiste à distiller, dans une cornue de verre, des volumes égaux d'acide chlorhydrique du commerce et d'alcool. On fait communiquer la cornue avec deux flacons, dont l'un est presque plein d'eau à + 25°, et sert à laver l'éther gazeux à cette température, tandis que l'autre est entouré d'un mélange réfrigérant, et est destiné à contenir le gaz qui se liquéfie. Pour lui enlever les dernières traces d'eau et d'alcool, on distille l'éther chlorhydrique avec de l'acide sulfurique concentré.

L'éther chlorhydrique liquide est incolore; il a une odeur vive, un peu alliacée. A 0°, sa densité est 0,921; il bout à + 12°,5 : versé sur la main, il s'évapore subitement : chauffé au rouge, il se décompose en volumes égaux d'hydrogène bicarboné et de gaz chlorhydrique. Il se combine avec plusieurs chlorures métalliques : soumis à l'action du chlore, il perd successivement tout son hydrogène, que le chlore remplace : finalement, il passe à l'état de sesquichlorure de carbone.

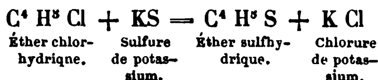
L'éther chlorhydrique peut donc, lui aussi, fournir une série régulière de corps modifiés par substitution; cette série est remarquable, en ce sens qu'elle renferme des termes isomères avec quelques produits chlorés de l'hydrogène bicarboné : particularité qui prouve tout à la fois la conservation du type moléculaire et la non présence de l'hydrogène carboné dans l'alcool et ses dérivés : c'est ce que montre ce tableau :

PRODUITS DE L'ACTION DU CHLORE.

Sur l'éther chlorhydrique $= C^4 H^5 Cl$.	Volumes qui correspondent à la formule.		Sur l'hydrogène bicarboné $= C^4 H^4$.	Volumes qui correspondant à la formule.
$C^4 H^4 Cl^2$..............	4	isomère avec.	$C^4 H^3 Cl, HCl$.......	4
$C^4 H^3 Cl^3$..............	4	id. id.	$C^4 H^2 Cl^2, HCl$.......	4
$C^4 H^2 Cl^4$..............	4	id. id.	$C^4 H\ Cl^3, HCl$.......	4
$C^4 H\ Cl^5$..............	4	....	....	
$C^4\ Cl^4, Cl^2$..........		....	$C^4\ Cl^4,\ Cl^2$.....	

Tandis que tous les termes de la série, dont le type est l'hydrogène bicarboné, abandonnent à la potasse les éléments de l'acide chlorhydrique, les termes de l'autre série résistent à l'action des alcalis, ou du moins ils ne lui cèdent les éléments de l'acide chlorhydrique qu'après un laps de temps très-considérable. Pourquoi cette différence, si le type était le même partout?

L'éther chlorhydrique, mis en contact avec une dissolution de monosulfure de potassium, se transforme en *éther sulfhydrique*.

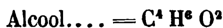


$$C^4 H^5 Cl + KS = C^4 H^5 S + K Cl$$

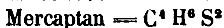
Éther chlorhydrique. Sulfure de potassium. Éther sulfhydrique. Chlorure de potassium.

Distillé sur un sulfhydrate de sulfure alcalin, il donne le *mercaptan* [1], ou, si l'on veut, l'*hydrosulfate de sulfure d'éthyle* $C^4 H^5 S, HS$.

Quelques chimistes considèrent le mercaptan comme l'alcool du soufre. Il existe en effet une ressemblance entre les deux formules :



$$\text{Alcool....} = C^4 H^6 O^2$$



$$\text{Mercaptan} = C^4 H^6 S^2$$

En outre, les deux formules représentent également 4 volumes. Ces deux corps, traités par le potassium, échangent un équivalent d'hydrogène pour un équivalent de métal.



$$\text{Alcool potassé....}\ C^4 H^5 K O^2$$



$$\text{Mercaptan potassé}\ C^4 H^5 K S^2$$

Malgré ces faits, la plupart des chimistes ne regardent pas le mercaptan comme un alcool. La ressemblance de quelques réactions ne justifie pas assez à leurs yeux cette prétendue analogie.

1. Le *mercaptan* (*mercurium captans*) a été découvert par M. Zeise. Son nom doit rappeler la facilité avec laquelle ce corps se combine avec oxyde de mercure, pour former des composés insolubles, appelés *mercaptides*

La préparation des éthers iodhydrique ($C^4 H^5 I$) et bromhydrique ($C^4 H^5 Br$) est fondée sur le même principe que celle de l'éther chlorhydrique, à cela près, qu'au lieu de se servir des deux hydracides (corps très-instables), on se sert d'iodure et de bromure de phosphore. Ces deux substances sont décomposées par l'eau contenue dans l'alcool [1], et les hydracides qui en proviennent réagissent sur l'alcool lui-même, et donnent naissance aux éthers iodhydrique et bromhydrique.

Depuis que l'*éther sulfurique* est devenu un produit de fabrique, les chimistes ne se préoccupent que de sa purification. Du reste, le procédé que l'on pratique en grand, pour préparer l'éther, est si simple, que deux mots suffiront pour le faire comprendre.

Supposez une grande cornue, placée dans un bain de sable, et contenant un mélange de 100 parties d'acide sulfurique concentré et de 70 parties d'alcool à 32° centésimaux : elle communique, par son col, avec un récipient; par sa tubulure, avec un flacon rempli d'alcool, et plus élevé que la cornue elle-même. On chauffe, et dès que le mélange entre en ébullition, on y fait arriver un filet d'alcool, qui, réglé par un robinet, doit apporter dans la cornue un volume de liquide, égal au volume de la liqueur qui distille.

D'après ce que nous avons dit précédemment, la quantité d'alcool que par ce procédé l'on transforme en éther, pourrait être infinie, mais on s'arrête lorsque le poids de l'éther obtenu est 35 à 40 fois plus grand que celui de l'acide sulfurique contenu dans la cornue : autrement, l'éther renfermerait des proportions notables de produits secondaires (huile de vin, etc.), dont il serait difficile de le débarrasser.

Tel est le procédé exclusivement suivi en grand pour fabriquer l'éther, mais on peut obtenir ce corps en soumettant l'alcool à l'action de l'acide phosphorique ou arsénique, du fluorure de bore, du chlorure d'étain, du chlorure de zinc, etc., etc.

Pour purifier l'éther, on l'agite successivement avec de l'eau et un lait de chaux, puis on le distille au bain-marie : le produit est mis en contact avec une quantité considérable de chlorure de calcium, et distillé de nouveau.

L'éther sulfurique est un liquide incolore, doué d'une odeur vive et agréable, d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité à 0° est 0,736. Sous la pression normale, il bout à + 35°,5. La densité de sa vapeur est 2,586. Sa formule est $C^4 H^5 O$, et correspond à 2 volumes de vapeur.

L'éther brûle avec une flamme blanche et lumineuse : il s'en-

1. Le bromure et l'iodure de phosphore se décomposent au contact de l'eau, produisent de l'acide phosphoreux et de l'acide bromhydrique ou iodhydrique.

flamme de loin, par suite de la tension assez forte de sa vapeur. Il faut donc ne pas s'approcher des corps en ignition, lorsqu'on tient à la main des vases ouverts contenant de l'éther. Plusieurs chimistes se sont blessés pour avoir oublié cette précaution.

Refroidi à — 30°, l'éther cristallise en lames blanches et brillantes. Il doit être parfaitement neutre. Il se mêle en toutes proportions à l'alcool, et il est soluble dans 9 parties d'eau. C'est un des meilleurs dissolvants des matières grasses et résineuses : il dissout également des petites quantités d'iode, de brome, de soufre de phosphore, beaucoup de chlorures métalliques, et quelques sels.

Il est difficile de conserver l'éther en présence de l'air, parce qu'il en absorbe l'oxygène et s'acidifie. Il faut donc le garder dans des flacons pleins et hermétiquement fermés. Son acidification est beaucoup plus prompte sous l'influence des alcalis : et, d'après l'odeur savonneuse et la couleur brune qu'il prend sous l'action de ces corps, il semble se convertir en *aldéhyde*, avant de passer à l'état d'*acide acétique*. L'acidification de l'éther est encore rapide, lorsqu'on fait intervenir la chaleur. Si l'on suspend au-dessus d'un peu d'éther, contenu dans un verre à expérience, un fil mince en platine, contourné en spirale, et fortement chauffé, on verra que ce fil deviendra incandescent, tandis que des vapeurs d'acide acétique et d'aldéhyde se dégageront en abondance.

Soumis à l'action du chlore sec, l'éther perd successivement deux équivalents d'hydrogène et gagne deux équivalents de chlore. Ainsi modifié, si on le soumet à son tour à l'action du chlore, mais sous l'influence de la lumière directe, il perd tout son hydrogène et passe à l'état d'*éther perchloré*, corps cristallisé en octaèdres, dont la composition est représentée par $C^4 Cl^5 O$.

Nous avons déjà vu comment, avec de l'*alcool absolu* et de l'acide sulfurique, on obtient de l'*acide sulfovinique*. Toutefois, dans les laboratoires, on se sert seulement d'alcool assez concentré. On peut aussi le préparer en faisant arriver de la vapeur d'éther dans de l'acide sulfurique hydraté. Quel que soit le procédé, la température du mélange ne doit jamais dépasser les + 125°. Ordinairement, on le sature par du carbonate de barite, et c'est du sulfovinate de barite que l'on tire l'acide sulfovinique.

L'acide sulfovinique, jusqu'à présent, n'a pas encore été obtenu à l'état cristallisé. Il est toujours sous forme d'un sirop incolore ; il se décompose par une douce chaleur autant que par un séjour prolongé dans le vide. Soluble en toute proportion dans l'eau et dans l'alcool, il ne l'est point dans l'éther. Sa dissolution aqueuse, soumise à l'ébullition, donne de l'alcool, si elle est étendue, et de l'éther, si elle est concentrée. Par la distillation, l'acide siru-

peux donne de l'*huile pesante de vin* ($C^4H^4O, 2SO^3$); de cette même substance qui se forme lorsque la préparation de l'éther n'est pas bien dirigée.

Les caractères que nous venons de reconnaître à l'acide sulfovinique sont communs à tous les acides viniques. Ils sont tous incristallisables (moins l'acide mucovinique), tous décomposables par la chaleur, et donnent presque tous les mêmes produits. Les acides qui figurent parmi leurs principes constitutifs y sont masqués de telle sorte, que les réactifs les plus délicats n'en révèlent pas la présence; ce qui prouve qu'il faut attacher un sens exclusivement théorique au rapprochement que l'on fait parfois entre ces corps et les sels acides ordinaires.

Tous les *sulfovinates*, ainsi que tous les *vinates*, sont solubles, cristallisables, et onctueux au toucher. Ils sont tous décomposables par la chaleur et produisent beaucoup d'*huile pesante de vin*. Plusieurs d'entre eux sont anhydres; d'autres sont hydratés et ne peuvent quitter leur eau d'hydratation sans se décomposer; circonstance qui explique pourquoi on s'est mépris pendant quelque temps sur la véritable nature de l'acide sulfovinique. On voyait en lui une combinaison d'alcool et d'acide sulfurique.

On a dit ailleurs que les acides monobasiques, mis en contact avec l'alcool, donnent naissance à des *éthers composés neutres*. Cependant, le procédé général de préparation de cette sorte de corps consiste à faire agir simultanément sur l'alcool, l'acide dont on veut obtenir l'éther, et un acide puissant tel que l'acide sulfurique ou chlorhydrique. A cet effet, on dissout dans l'alcool l'acide que l'on veut éthérifier, on ajoute à la dissolution un peu d'acide sulfurique, et l'on distille. Ordinairement, l'éther composé passe dans le récipient avec de l'alcool. On peut encore faire arriver du gaz chlorhydrique dans la dissolution alcoolique que l'on fait bouillir dès qu'elle en est saturée.

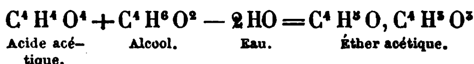
Quel que soit le procédé que l'on préfère, c'est toujours par l'eau que l'on isole les éthers, car en général ils y sont insolubles. On les lave à plusieurs reprises, on les dessèche en les mettant en contact avec du chlorure de calcium fondu; enfin, on les distille.

Ces deux procédés sont les plus employés, mais il y en a beaucoup d'autres applicables seulement dans quelques circonstances particulières, et dont il serait trop long et trop peu utile de vous parler.

Presque tous les éthers composés neutres sont liquides et insolubles dans l'eau; ils sont tous solubles dans l'alcool. Leur formule générale est représentée par une molécule d'éther sulfurique et par une molécule d'un acide anhydre. Leur nombre est considérable, car autant il y a d'acides, autant il y a d'éthers. Leur composi-

tion étant constante, elle sert souvent à déterminer ou à vérifier l'équivalent d'un nouvel acide. L'état variable d'hydratation des sels ordinaires, ou bien les changements que ceux-ci peuvent subir par les lavages, empêchent souvent de tirer de leurs analyses des conclusions décisives. Les éthers composés neutres, au contraire, ne sont jamais hydratés, et lorsque leur point d'ébullition est bien déterminé, on peut compter sur leur pureté. Dès lors, leur analyse donne des renseignements positifs sur leur acide constituant, car à coup sûr ils n'en renferment qu'un seul équivalent.

L'eau, par un contact prolongé, décompose les éthers en alcool et en acide normal. On voit que ces deux derniers corps reprennent l'eau qu'ils avaient abandonnée au moment de leur combinaison. En effet, tous les éthers composés peuvent être considérés comme résultant de la réunion d'une molécule d'alcool et d'une molécule d'un acide normal, moins deux équivalents d'eau. Prenons comme exemple, l'éther acétique :

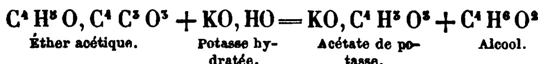


$$C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 - 2HO = C^4H^5O, C^4H^3O^3$$

Acide acétique. — Alcool. — Eau. — Éther acétique.

L'action que les alcalis exercent sur les éthers composés ressemble à celle de l'eau, à cela près qu'elle est beaucoup moins lente. Tout éther bouilli avec une dissolution alcaline se décompose en alcool et en un acide qui reste combiné à l'alcali.

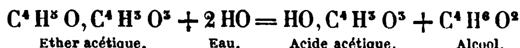
L'éther acétique va nous servir encore d'exemple :



$$C^4H^5O, C^4C^3O^3 + KO, HO = KO, C^4H^3O^3 + C^4H^6O^2$$

Éther acétique. — Potasse hydratée. — Acétate de potasse. — Alcool.

A part la question de temps, les phénomènes représentés par l'équation ci-dessus sont les mêmes que ceux qu'aurait produits l'eau seule ; en effet :

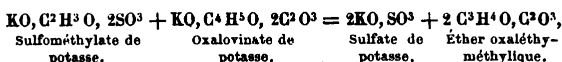


$$C^4H^5O, C^4H^3O^3 + 2HO = HO, C^4H^3O^3 + C^4H^6O^2$$

Ether acétique. — Eau. — Acide acétique. — Alcool.

On voit donc que l'alcali joue le même rôle que l'eau, mais un rôle dont les effets sont plus prompts.

M. Chancel a trouvé une nouvelle classe d'éthers composés dont l'élement alcoolique est de double nature. Ce chimiste obtient ces nouveaux composés en distillant ensemble deux sels viniques différents. Lorsqu'il opère, par exemple, sur de l'oxalovinate de potasse et du sulfométhylate de potasse, il obtient un éther oxalique qui renferme une demi-molécule d'*éther alcoolique* et une demi-molécule d'*éther méthylique*.



$$KO, C^2H^3O, 2SO^3 + KO, C^4H^5O, 2C^2O^3 = 2KO, SO^3 + 2\,C^3H^4O, C^2O^3,$$

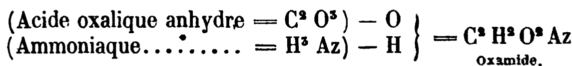
Sulfométhylate de potasse. — Oxalovinate de potasse. — Sulfate de potasse. — Éther oxaléthyméthylique.

Tous les éthers composés, mis en contact avec l'ammoniaque, abandonnent tôt ou tard de l'alcool et se transforment en un corps azoté généralement insoluble. Pour faciliter l'intelligence de ce que je vais dire, je prendrai comme exemple l'éther oxalique.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque liquide sur de l'éther oxalique, il se forme immédiatement un dépôt pulvérulent très-blanc, et en même temps l'alcool devient libre : en attendant, l'éther oxalique disparaît. La matière blanche qui se dépose a la composition suivante : $C^2H^2O^2Az$. On lui donne le nom d'*oxamide;* elle est le type de la famille des *amides*, dont le nombre est aussi considérable que celui des éthers composés.

Si l'on admet que l'eau qui sert de véhicule à l'ammoniaque ne prend aucune part à la réaction, on voit que l'alcool s'est formé à la fois aux dépens de l'ammoniaque et de l'acide de l'éther.

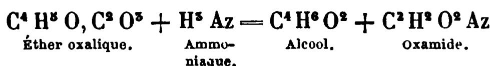
Que représente, en effet, l'oxamide ? Elle représente de l'acide oxalique anhydre, moins une molécule d'oxygène, et de l'ammoniaque, moins une molécule d'hydrogène.



$$\left.\begin{array}{l}(\text{Acide oxalique anhydre} = C^2O^3) - O \\ (\text{Ammoniaque}\ldots\ldots\ldots = H^3Az) - H\end{array}\right\} = C^2H^2O^2Az$$

Oxamide.

D'après cela, l'équation qui explique la formation de l'oxamide, par suite de l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique, devient facile à comprendre.



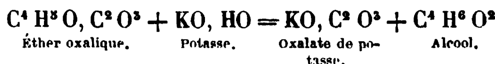
$$C^4H^5O, C^2O^3 + H^3Az = C^4H^6O^2 + C^2H^2O^2Az$$

Éther oxalique. — Ammoniaque. — Alcool. — Oxamide.

Si l'on remplace l'éther oxalique par tout autre éther du même genre, l'expression de la réaction ne change aucunement : au lieu de l'oxamide, on a une tout autre amide, dont le nom rappelle l'acide ou l'éther dont elle provient.

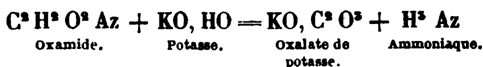
On a donc de l'*acétamide*..., de la *butyramide*..., de la *mucamide*..., etc., etc., suivant que l'on opère avec de l'éther acétique, ou butyrique, ou mucique, etc., etc.

Toutes les amides, bouillies avec des dissolutions alcalines, dégagent de l'ammoniaque et donnent naissance à un sel alcalin. Elles se comportent précisément comme les éthers, ainsi que le prouve la comparaison de ces deux équations :



$$C^4H^5O, C^2O^3 + KO, HO = KO, C^2O^3 + C^4H^6O^2$$

Éther oxalique. — Potasse. — Oxalate de potasse. — Alcool.

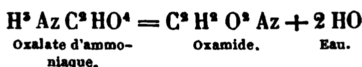


$$C^2H^2O^2Az + KO,HO = KO,C^2O^3 + H^3Az$$

Oxamide. Potasse. Oxalate de potasse. Ammoniaque.

L'ébullition avec de l'eau seule peut, à la longue, transformer les amides en sels ammoniacaux. La réaction est semblable à celle qui est provoquée par les alcalis. Mettez à la place du symbole du potassium celui de l'hydrogène, l'équation reste la même. La seule différence c'est que l'ammoniaque ne se dégage pas et se combine avec l'acide.

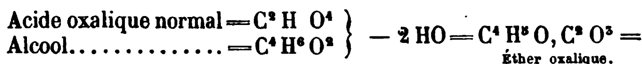
Le rapprochement entre les éthers et les amides est rendu encore plus évident, lorsqu'on songe que beaucoup d'amides peuvent se former pendant la distillation des sels ammoniacaux. Si, par exemple, l'on distille de l'oxalate neutre d'ammoniaque, on obtient de l'oxamide et de l'eau.



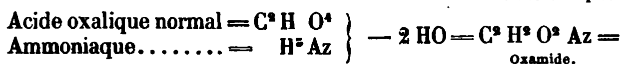
$$H^3AzC^2HO^4 = C^2H^2O^2Az + 2HO$$

Oxalate d'ammoniaque. Oxamide. Eau.

Ainsi, l'acide oxalique et l'ammoniaque, moins de l'eau, représentent l'oxamide, de même que l'acide oxalique et l'alcool, moins de l'eau, représentent l'éther oxalique.



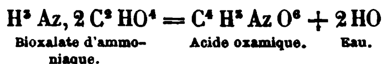
Acide oxalique normal $= C^2HO^4$
Alcool.............. $= C^4H^6O^2$ } $- 2HO = C^4H^5O,C^2O^3 =$ Éther oxalique.



Acide oxalique normal $= C^2HO^4$
Ammoniaque........ $= H^3Az$ } $- 2HO = C^2H^2O^2Az =$ Oxamide.

Ce n'est pas tout; de même qu'il y a des éthers acides (acides viniques), de même il y a des amides acides; et, chose remarquable, les uns et les autres ne peuvent provenir que d'acides polyatomiques.

Je viens de vous dire que par la distillation de l'oxalate neutre d'ammoniaque, on obtient l'oxamide : j'ajoute que par la distillation du bioxalate d'ammoniaque on obtient l'*acide oxamique*.

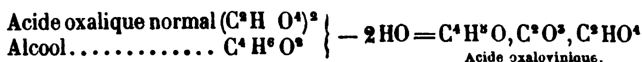


$$H^3Az, 2C^2HO^4 = C^4H^3AzO^6 + 2HO$$

Bioxalate d'ammoniaque. Acide oxamique. Eau.

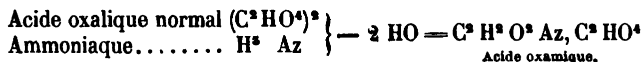
Or, ce nouveau composé est une sorte d'amide, car tout en jouant le rôle d'un acide normal, il reproduit aussi de l'ammoniaque et de l'acide oxalique, lorsque, par un moyen convenablement choisi, on lui restitue les éléments de deux molécules d'eau.

L'*acide oxamique* porte donc le cachet propre à la famille des amides, ainsi qu'on le voit par la comparaison suivante :



$$\left.\begin{array}{ll}\text{Acide oxalique normal} & (C^2H\,O^4)^2 \\ \text{Alcool.............} & C^4H^6O^2\end{array}\right\} - 2\,HO = C^4H^5O, C^2O^3, C^2HO^4$$

Acide oxalovinique.



$$\left.\begin{array}{ll}\text{Acide oxalique normal} & (C^2HO^4)^2 \\ \text{Ammoniaque........} & H^3\ Az\end{array}\right\} - 2\,HO = C^2H^2O^2Az, C^2HO^4$$

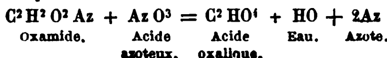
Acide oxamique.

Le mode de formation de ces deux espèces différentes d'acides est donc le même. Dans les deux cas, les deux corps mis en présence perdent les éléments de l'eau, et ce qui reste se combine pour former une molécule nouvelle.

Ces deux acides pourraient être considérés d'abord, l'un comme une combinaison d'éther oxalique et d'acide oxalique, l'autre comme une combinaison d'acide oxalique et d'oxamide ; mais cette manière de voir est contestable, car dans ces deux acides, pas plus que dans tous les autres composés congénères, les réactifs ne décèlent pas la présence d'un acide constituant. Il en est des acides viniques et des acides amidés comme des éthers composés : ni les uns ni les autres ne sont comparables à des sels proprement dits.

En résumé, les éthers et les amides, qu'ils soient acides ou neutres, ont entre eux des relations si étroites que l'esprit ne peut les séparer. Indépendamment du parallélisme des formules, leurs réactions marchent, pour ainsi dire, du même pas [1]. En rappro-

1. Les amides proprement dites se distinguent par une réaction spéciale, qu'on ne saurait reproduire avec les éthers. Lorsqu'on soumet une amide à l'action de l'acide azoteux, il se dégage de l'azote, et l'acide générateur de l'amide devient libre. Voici l'équation qui rend compte de ce phénomène remarquable, et que nous appliquerons au cas particulier de l'oxamide.



$$C^2H^2O^2Az + AzO^3 = C^2HO^4 + HO + 2Az$$

Oxamide. Acide azoteux. Acide oxalique. Eau. Azote.

Au surplus les amides dites *neutres* paraissent jouir d'une certaine faculté basique, qu'on ne trouve presque jamais dans les éthers composés. M. Dessaignes a fait voir que certaines amides se combinent avec les acides à la manière de l'ammoniaque, et d'autres amides se combinent avec quelques oxydes indifférents (oxydes de zinc, de cadmium), ou bien avec des oxydes qui réagissent à l'action de l'ammoniaque (bioxyde de mercure). (Voir les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série; tome 34, page 140.) L'observation de M. Dessaignes prête en quelque sorte un appui aux unitaires qui admettent que les amides ne sont que de l'ammoniaque dont une molécule d'hydrogène a été remplacée par le radical de l'acide qui a engendré l'amide. Pour bien saisir ce point de vue il faut savoir que l'école unitaire pense que les composés organiques peuvent être ramenés à trois ou quatre types qui sont, l'*eau*, l'*hydrogène*, l'*acide chlorhydrique*, et l'*ammoniaque*. « En échangeant leur hydrogène contre certains groupes, dit « M. Gerhardt, ces types donnent naissance aux acides, aux alcools, aux éthers, « aux hydrures, aux radicaux, aux chlorures organiques, aux acétones, aux « alcalis.

« La série formée par chaque type a ses côtés extrêmes qu'on peut appeler le

chant ces deux classes de corps, les unitaires n'ont fait que suivre les indications de la nature ; et, pour être juste, j'ajouterai qu'ils ont devancé toutes les autres écoles dans cet heureux rapprochement.

Nous connaissons les changements que les amides éprouvent lorsqu'on les soumet à des actions ***hydratantes***. Il nous reste à apprendre ce qu'elles deviennent lorsqu'on les soumet à des actions ***déshydratantes***.

« *côté positif* ou le *côté gauche*, et le *côté négatif* ou le *côté droit*. Tel groupe « organique, en se substituant à l'hydrogène, placé lui-même au côté positif, pro- « duira des composés placés du même côté ; les groupes : *éthyle* C^2H^5, *méthyle* « $C\,H^3$, *amyle* $C^5\,H^{11}$, par exemple, donneront par cette substitution, des alcools « semblables à l'eau, des aldéhydes ou des radicaux semblables à l'hydrogène, « des éthers semblables à l'acide chlorhydrique, des alcalis semblables à l'am- « moniaque.

« Le tableau suivant peut rendre mon idée.

	Extrémité gauche ou positive.	Termes intermédiaires.	Extrémité droite ou négative.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}O$ = alcool.....	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}O$ = ac. acétiq.
Type eau.......... $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ = éther sulfurique.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$ = ac. acétiq. anhydre.
	$\left.\begin{matrix}C\,H^3\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ = éther éthylméthylique.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O$ = acétate benzoïque.
		$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}O$ = éther acétiq.	
Type hydrogène.... $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}$ = hydrure d'éthyle.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\end{matrix}\right\}$ = aldéhyde.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}$ = éthyle......	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}$ = acéthyle.
		$\left.\begin{matrix}C\,H^3\\C^2H^3O\end{matrix}\right\}$ = acétone	
Type ac. chlorhydr. $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\Cl\end{matrix}\right\}$ = éther chlorhydrique.	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\Cl\end{matrix}\right\}$ = chlorure d'acéthyle.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ = éthylamine	....	$\left.\begin{matrix}C^2H^3O\\H\\H\end{matrix}\right\}$ = acétamide.
Type ammoniaque. $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\H\end{matrix}\right\}N$ = diéthylamine.		
*	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}N$ = triéthylamine.		

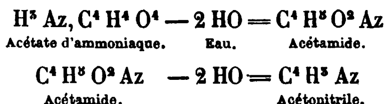
« Le *type eau*, en échangeant la moitié de son hydrogène pour un groupe

* Pour ramener les formules unitaires de ce tableau, au point de vue dualistique, il faut doubler le carbone et l'oxygène ; $\left.\begin{matrix}C^2\,H^3\,O\\H\end{matrix}\right\}$ O changé en $\left.\begin{matrix}C^4\,H^3\,O^2\\H\end{matrix}\right\}$ O^2 devient $C^4\,H^4\,O^4$ = acide acétique.

Plusieurs amides, distillées avec de l'acide phosphorique anhydre, abandonnent les éléments de deux équivalents d'eau et passent à l'état de ***nitriles***.

Ces corps sont aux amides ce que les amides sont aux sels ammoniacaux.

Les nitriles sont des amides moins deux molécules d'eau, de même que les amides sont des sels ammoniacaux moins deux molécules d'eau. Voici un exemple de cette filiation :



$$H^3 Az, C^4 H^4 O^4 - 2 HO = C^4 H^5 O^2 Az$$

Acétate d'ammoniaque. Eau. Acétamide.

$$C^4 H^5 O^2 Az - 2 HO = C^4 H^3 Az$$

Acétamide. Acétonitrile.

Cette filiation apparaît encore plus évidente lorsqu'on songe qu'en distillant de l'acétate d'ammoniaque avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient également de l'acétonitrile. En

« hydrocarburé CH^3, C^2H^5, etc., etc., donne naissance à un alcool; en échan-
« geant la totalité de son hydrogène pour un semblable groupe, il produit l'éther
« correspondant.

« Le même type, en échangeant la moitié de son hydrogène pour un groupe
« contenant à la fois du carbone, de l'hydrogène, et de l'oxygène, produit un
« acide monobasique hydraté, semblable à l'acide acétique. Dans le cas où la
« substitution est effectuée par le même groupe sur les deux atomes de l'hydro-
« gène de l'eau, le produit est l'acide anhydre correspondant.

« Le *type hydrogène* peut éprouver les mêmes substitutions que le type eau,
« et produire autant de combinaisons.

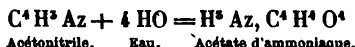
« Les compositions semblables au gaz des marais, et connues sous le nom d'hy-
« drures, sont évidemment à l'hydrogène ce que les alcools sont à l'eau; les
« radicaux éthyle et méthyle correspondent aux éthers de ces alcools. Les aldé-
« hydes sont à l'hydrogène ce que les acides monobasiques sont à l'eau: l'acé-
« tyle, le benzoïle, et les autres radicaux oxygénés sont les correspondants des
« acides anhydres; les acétones enfin, comme M. Chancel l'a déjà fait remarquer,
« réprésentent les éthers des aldéhydes, et sont par conséquent à l'hydrogène ce
« que les éthers des acides monobasiques sont à l'eau.

« Le *type acide chlorhydrique*, donne naissance d'une part, aux éthers chlor-
« hydriques, c'est-à-dire à des chlorures semblables aux chlorures de potassium,
« ou aux chlorures des éléments électropositifs, lorsque la substitution est effec-
« tuée par des groupes hydrocarbonés, et d'autre part, à des chlorures électro-
« négatifs correspondants aux acides monobasiques, comme le chlorure d'acétyle
« ou le chlorure de benzoïle, lorsque la même substitution est effectuée par les
« groupes contenus dans ces acides monobasiques.

« Enfin, le *type ammoniaque* produit les alcalis, susceptibles de se combiner
« avec les acides ou les amides, susceptibles de se combiner avec les bases, sui-
« vant que les substitutions sur l'hydrogène de l'ammoniaque sont effectuées par
« les groupes qui donnent naissance aux bases (alcools, oxydes organiques), ou
« par les groupes qui produisent les acides organiques. Les corps semblables à
« l'hydrate d'oxyde d'ammonium sont représentés à l'autre extrémité de la série
« par les acides amidés. » (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXXVII, page 285, 3e série.)

sorte que les ***sels ammoniacaux***, les ***amides*** et les ***nitriles*** constituent un seul faisceau.

Tous les ***nitriles*** sont liquides et volatils. Bouillis avec de la potasse, ils régénèrent le sel ammoniacal dont ils dérivent. Ils doivent donc être considérés comme des amides qui exigent 4 équivalents d'eau, au lieu de deux, pour reprendre leur nature saline. Ainsi :



$$C^4H^3Az + 4\,HO = H^3Az, C^4H^4O^4$$

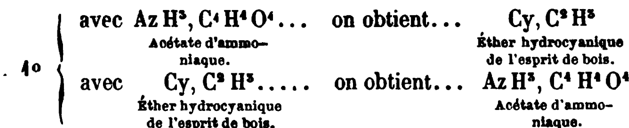
Acétonitrile. Eau. Acétate d'ammoniaque.

Mis en contact avec du potassium, les nitriles se décomposent, en donnant naissance à du cyanure de potassium et à des produits gazeux. Quelques nitriles se prêtent facilement à cette réaction ; d'autres, au contraire, ne réagissent que sous l'influence d'une température élevée. On a observé que les premiers sont de véritables ***éthers hydrocyaniques***, que l'on peut préparer par tout autre procédé. En effet, l'acétonitrile, avons-nous dit, a pour formule C^4H^3Az ; ce qui équivaut à $C^2Az, C^2H^3 = Cy, C^2H^3$ (éther hydrocyanique de l'esprit de bois) [1].

Mais si l'on distille un mélange fait en proportions convenables de sulfométhylate de potasse et de cyanure de potassium, on obtient le ***cyanure de méthylène*** (Cy, C^2H^3), qui n'est autre que l'acétonitrile.

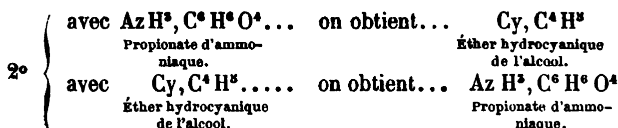
Si l'on distille un mélange de sulfovinate de potasse et de cyanure de potassium, on obtient l'éther cyanhydrique ordinaire ($C^2Az, C^4H^5 = Cy, C^4H^5$), c'est-à-dire le ***propionitrile*** : en effet, cet éther, ou si l'on veut ce nitrile, peut être obtenu en distillant du ***propionate d'ammoniaque***, ou de la ***propionamide***, avec de l'acide phosphorique anhydre : au surplus, l'éther cyanhydrique, bouilli avec un alcali, passe à l'état de ***propionate de potasse*** ($KO, C^6H^5O^3$).

Je pourrais ajouter d'autres exemples, qui prouveraient qu'avec le sel ammoniacal d'un acide à molécule complexe, on peut obtenir un éther hydrocyanique contenant un radical moins complexe, et réciproquement. Ainsi :



1°	avec	$AzH^3, C^4H^4O^4$ ... (Acétate d'ammoniaque.)	on obtient...	Cy, C^2H^3 (Éther hydrocyanique de l'esprit de bois.)
	avec	Cy, C^2H^3 ..... (Éther hydrocyanique de l'esprit de bois.)	on obtient...	$AzH^3, C^4H^4O^4$ (Acétate d'ammoniaque.)

1. On verra plus tard que l'esprit de bois est un corps analogue à l'alcool ordinaire.

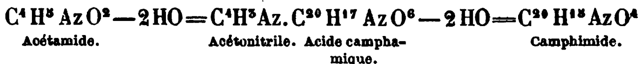


Nous venons d'examiner les effets de la déshydratation des *amides neutres*, voyons maintenant celle des *amides acides*.

Quand on distille vivement certains acides amidés (*acides amiques*), il se dégage de l'eau et une substance qui est à l'acide d'où elle provient, ce qu'un nitrile est à son amide. Le produit de la déshydratation des amides acides porte le nom générique d'*imide*.

Les *imides* ne diffèrent des *amides acides* que par deux molécules d'eau de moins. C'est la même différence qui existe entre les *nitriles* et les *amides neutres;* et, ainsi que les nitriles, les imides, en s'assimilant les éléments de 4 molécules d'eau, passent à l'état de sel ammoniacal.

Comparez ces formules, parmi lesquelles figurent, comme exemple, celles de l'*acide camphamique* (amide acide, acide amidé) et de la *camphimide*.





La connaissance des *amides*, des *nitriles*, des *acides amidés* et des *imides* complète l'histoire chimique des sels ammoniacaux, histoire qui peut être résumée par deux séries parallèles ; une d'elles a pour termes extrêmes le *sel ammoniacal neutre* et son *nitrile;* l'autre, le *sel ammonical acide* et son *imide*. Ce qui est digne de remarque c'est que la différence entre terme et terme consiste toujours dans deux molécules d'eau.

Tous les corps que l'étude de l'alcool nous a fait connaître présentent une haute importance, non-seulement par cette espèce de solidarité qui les lie et qui en fait un groupe remarquable par son unité, mais parce que autour de chacun d'eux peuvent se grouper d'autres composés chimiquement semblables.

Construisons, en effet, une série avec les principaux corps dérivés de l'alcool :

Hydrogène bicarboné.......	C^4H^4
Alcool....................	$C^4H^6O^2$
Aldéhyde	$C^4H^4O^2$
Acide acétique..............	$C^4H^4O^4$
Éther ordinaire	C^4H^5O
Éther chlorhydrique........	C^4H^5Cl
Éther composé	C^4H^5O, A [1]
Acide vinique ou éther acide.	$C^4H^5O, A + HO, A$

Eh bien! on pourrait construire plusieurs séries semblables, dont tous les termes coïncideraient avec ceux de la série précédente. Ainsi on connaît aujourd'hui 7 corps qui peuvent se grouper autour de l'alcool, car ils en ont toutes les propriétés fondamentales.

Alcool	méthylique (Esprit de bois)...........	$C^2H^4O^2$
—	butyrique...........................	$C^8H^{10}O^2$
—	amylique (Huile de pomme de terre)..	$C^{10}H^{12}O^2$ [2]
—	caprylique..........................	$C^{16}H^{18}O^2$ [3]
—	éthalique	$C^{32}H^{34}O^2$ [4]
—	cérotique...........................	$C^{54}H^{56}O^2$ [5]
—	mélissique..........................	$C^{60}H^{62}O^2$ [6]

1. A = Acide quelconque, considéré anhydre.

2. On appelle *huile de pomme de terre* une substance qui accompagne constamment les produits de la fermentation alcoolique : c'est spécialement à la fin de la distillation des eaux-de-vie de fécule, qu'on en recueille d'assez grandes quantités. Pour la purifier, il faut la distiller, et ne conserver que la portion qui passe à + 132°.

L'huile de pomme de terre ou *alcool amylique*, est un liquide huileux, incolore, d'une odeur désagréable, d'une saveur âcre et brûlante. Elle exerce la rotation vers la gauche, sa densité est 0,818; sa formule ($C^{10}H^{12}O^2$) correspond à 4 volumes de vapeur.

La vapeur de cette huile s'enflamme à + 60°, et brûle avec une flamme blanche. L'histoire chimique de l'huile de pomme de terre, est calquée sur celle de l'alcool de vin. En effet, si dans la série alcoolique, on remplace C^4H^4 par $C^{10}H^{10}$, on a exactement la série amylique.

C'est dans la portion qui a distillé avant + 132° que M. Wurtz a trouvé l'alcool butyrique. Ce nouvel alcool est un liquide incolore, fortement réfringent, moins dense que l'eau. Son point d'ébullition est à + 112°.

3. L'alcool caprylique a été découvert par M. Bouis, parmi les produits de l'oxydation de l'*acide ricinolique*. C'est un liquide transparent oléagineux, tachant le papier d'une tache que la chaleur fait disparaître. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique. Son odeur est aromatique et agréable. Ce liquide brûle avec une belle flamme; sa densité est 0,823 à + 19° : il bout à + 180°. Comme ce nouvel alcool n'est connu que depuis peu de temps, son étude n'a pas encore été assez approfondie, mais on sait déjà qu'il donne lieu à toutes les réactions fondamentales des alcools. Ainsi, il engendre des éthers composés, le gaz hydrogène carboné $C^{16}H^{16}$, etc.

4. Obtenu par la saponification du *spermaceti* ou *blanc de baleine*.

5. Obtenu par la saponification de la *cire de Chine*.

6. Obtenu par la saponification de la *myricine*, un des principes immédiats de la *cire ordinaire*.

Cinq de ces alcools peuvent engendrer des hydrogènes carbonés, avec lesquels ils ont les mêmes relations que l'alcool de vin a avec l'hydrogène bicarboné.

Caprylène.............	$C^{16}H^{16}$
Amylène (valérène)...	$C^{10}H^{10}$
Cétène (éthalène).....	$C^{32}H^{32}$
Cérotène..............	$C^{54}H^{54}$
Mélène (mélissène)....	$C^{60}H^{60}$

Autour de l'aldéhyde vont se grouper plusieurs corps qui peuvent, comme elle, s'acidifier par une absorption directe d'oxygène.

Essence de ruthe.........	$C^{20}H^{20}O^2$,	qui en	absorbant	2 O,	devient	acide ruthique ou caprique.
— de cumin..........	$C^{20}H^{12}O^2$	—	—	2 O,	—	acide cuminique.
— de cannelle........	$C^{18}H^8O^2$	—	—	2 O,	—	acide cinamique.
Œnanthol...............	$C^{14}H^{14}O^2$	—	—	2 O,	—	acide œnantilique.
Essence d'amandes amères.	$C^{14}H^6O^2$	—	—	2 O,	—	acide benzoïque.
Butyrol..................	$C^8H^8O^2$	—	—	2 O,	—	acide butyrique.
Acroléine................	$C^6H^4O^2$	—	—	2 O,	—	acide acroléique.

Les acides qui proviennent des aldéhydes doivent se grouper naturellement autour de l'acide acétique; et à ceux-là doit se joindre une autre nombreuse série que l'on appelle la série des *acides gras :* elle se distingue et se caractérise non-seulement par une relation de formule, mais par l'*homologie* de ses termes [1]. La formule générale de ces nombreux acides est $C^n H^n O^4$. Ils sont tous monoatomiques; leurs sels ammoniacaux, leurs éthers et leurs amides sont toujours neutres; leurs nitriles sont incontestablement des éthers hydrocyaniques; presque tous leurs sels alcalins ont l'aspect feuillacé et le toucher gras. Tous ces acides sont volatils, ils semblent renfermer des hydrogènes carbonés ne différant entre eux que par leur degré de condensation: enfin, à chacun de ces acides doit correspondre un alcool, une aldéhyde, etc., etc., qui, en grande partie, restent encore à découvrir.

Voici cette série remarquable :

1. « Les *homologues* sont des substances carbonées, remplissant les mêmes fonc-« tions chimiques, suivant les mêmes lois de métamorphoses, et renfermant dans leur « molécule *n* fois C H plus ou moins la même quantité des mêmes éléments hydro-« gène, oxygène, chlore, azote, etc, etc. En se métamorphosant sous l'influence du « même agent, les corps homologues donnent de nouvellles substances homologues « entre elles. » (Gerhardt).

Acide formique......	$C^2 H^2 O^4$	Acide laurique.......	$C^{24} H^{24} O^4$
— acétique.......	$C^4 H^4 O^4$	— cocinique.....	$C^{26} H^{26} O^4$
— propionique....	$C^6 H^6 O^4$	— miristique.....	$C^{28} H^{28} O^4$
— butyrique......	$C^8 H^8 O^4$	— bénique....... }	$C^{30} H^{30} O^4$
— valérique......	$C^{10} H^{10} O^4$	— cétinique...... }	
— caproïque......	$C^{12} H^{12} O^4$	— éthalique...... }	$C^{32} H^{32} O^4$
— œnantilique....	$C^{14} H^{14} O^4$	— palmitique.... }	
— caprylique.....	$C^{16} H^{16} O^4$	— margarique....	$C^{34} H^{34} O^4$
— pélargonique... }	$C^{18} H^{18} O^4$	— anamirtique...	$C^{36} H^{36} O^4$
— oénanthique.... }		— cérotique......	$C^{54} H^{54} O^4$
— caprique...... =	$C^{20} H^{20} O^4$	— mélissique.....	$C^{60} H^{60} O^4$ [1]

Tous les congénères de l'alcool peuvent engendrer des corps correspondant, par leur constitution, aux éthers simples et aux éthers composés neutres et acides.

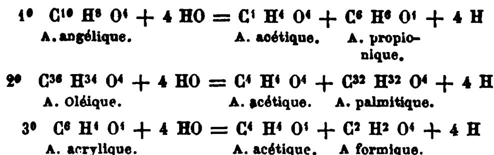
Ainsi, à côté de l'éther sulfurique et de l'éther chlorhydrique ordinaires figurent :

{ L'éther de l'esprit de bois............	$C^2 H^3 O$
{ L'éther chlorhydrique de l'esprit de bois	$C^2 H^3 Cl$
{ L'éther amylique....................	$C^{10} H^{11} O$
{ L'éther chlorhydrique amylique......	$C^{10} H^{11} Cl$
L'éther chlorhydrique caprylique.....	$C^{16} H^{17} Cl$?
L'éther chlorhydrique éthalique......	$C^{32} H^{33} Cl$

Pareillement, à côté des éthers composés acides et neutres de l'alcool ordinaire, ou, si l'on veut, de l'*alcool type*, figurent les composés homologues, qui proviennent des autres alcools. On connaît, en effet :

L'acide sulfométhylique.	$C^2 H^3 O, SO^3 + SO^4H$
L'acide sulfobutyrique..	$C^8 H^9 O, SO^2 + SO^4H$
L'acide sulfovalérique...	$C^{10}H^{11}O, SO^3 + SO^4H$
L'acide sulfocaprylique..	$C^{16}H^{17}O, SO^3 + SO^4H$
L'acide sulfoéthalique...	$C^{32}H^{33}O, SO^3 + SO^4H$

1. Cette série paraît se rattacher à une autre série non moins remarquable d'acides homologues dont les termes auraient pour formule générale $C^m H^n O^4$. Son caractère fondamental, serait, suivant M. Chiozza, de se dédoubler sous l'influence des alcalis en excès, en deux acides, un desquels serait l'acide acétique, et de dégager de l'hydrogène. Exemple :



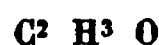
1° $C^{10} H^8 O^4 + 4 HO = C^4 H^4 O^4 + C^6 H^6 O^4 + 4 H$
A. angélique. — A. acétique. — A. propionique.

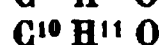
2° $C^{36} H^{34} O^4 + 4 HO = C^4 H^4 O^4 + C^{32} H^{32} O^4 + 4 H$
A. Oléique. — A. acétique. — A. palmitique.

3° $C^6 H^4 O^4 + 4 HO = C^4 H^4 O^4 + C^2 H^2 O^4 + 4 H$
A. acrylique. — A. acétique. — A formique.

Pour ces trois cas spéciaux on voit que l'acide de la série $C^m H^n O^4$ se dédouble en deux acides de la série $C^n H^n O^4$.

et l'on connaît aussi un grand nombre d'éthers composés neutres qui, au lieu de $C^4 H^5 O$, renferment :


$C^2 H^3 O$

$C^8 H^9 O$

$C^{10} H^{11} O$

$C^{16} H^{17} O$

$C^{32} H^{33} O$

De sorte que l'histoire de l'alcool présente l'immense avantage de résumer en elle seule l'histoire chimique d'une multitude immense de combinaisons. En construisant, ainsi que nous l'avons déjà dit, des séries parallèles à celles de l'alcool, et en leur donnant pour premier terme un hydrogène carboné homologue du gaz oléifiant, on ouvre un vaste champ de recherches pour découvrir les termes qui y manquent. Il est rationnel d'admettre que l'existence d'une aldéhyde, par exemple, suppose celle de son alcool, de son hydrogène carboné, de son éther simple et de son éther composé : pareillement, l'existence d'un acide homologue de l'acide acétique suppose celle de son aldéhyde, de son alcool, etc., etc.

Il en est des *amides* comme des dérivés alcooliques. Le mot *amide* est applicable à une classe de corps provenant de la déshydratation des sels ayant pour base l'ammoniaque, ou toute autre substance homologue. Aussi, M. Gerhardt a pu former avec l'*anyline* ($C^{12} H^7 Az$) des véritables *amides*, auxquelles il a donné le nom d'*anylides*. On connaît aujourd'hui plusieurs bases volatiles qui ressemblent, par leurs propriétés chimiques, à l'ammoniaque. Nul doute qu'avec ces bases on ne puisse non-seulement préparer des *amides*, mais encore des *nitriles* et des *imides*.

L'étude des sucres et de l'alcool nous a conduit très-loin de notre point de départ; la longue excursion que nous venons de faire a été pour ainsi dire le complément de l'étude des matières amylacées. En rentrant dans notre sujet principal, nous nous trouvons enrichis de plusieurs notions qui nous rendront plus facile l'examen des corps gras, qui formera le sujet de la prochaine leçon.

XXVe LEÇON.

CORPS GRAS. — BOUGIE STÉARIQUE. — FABRICATION DES SAVONS

SOMMAIRE. — Définition des *corps gras*. — Division des corps gras en *facilement saponifiables*, et en *difficilement saponifiables*. — *Huile d'olive*. — *Margarine*, et *Oléine*. — Produits de leur saponification. — *Acide margarique* et *oléique*. — *Glycérine*. — Transformation de ces derniers corps. — *Acide sébacique*. — *Acroléine*. — *Acide élaïdique*. — *Huile de ricin*. — *Suif*. — *Acide stéarique*. — Transformation de cet acide sous l'action de l'acide azotique. — *Bougie stéarique*. — Saponification des corps gras par les acides. — *Huile de palme*. — *Beurre normal*. — Beurre de *coco*, de *muscade*, et de *cacao*. — *Blanc de baleine*. — *Éthal et acide éthalique*. — *Cires*. — *Myricine*. — *Acide palmitique et Mélissine*. — *Cérine, ou acide cérotique*. — *Cérotine*. — Fabrication des savons.

Messieurs,

On désigne ordinairement par le nom de *corps gras* toute substance neutre, insoluble dans l'eau, onctueuse au toucher, tachant le papier, inflammable à une température élevée, et susceptible de se *saponifier*, c'est-à-dire, pouvant, sous l'action des alcalis, se décomposer en un acide, qui reste combiné avec l'alcali, et en un corps neutre : ce dernier corps est aux corps gras ce que l'ammoniaque est aux amides, ce que l'alcool est aux éthers.

D'après cette définition, les corps gras doivent être très nombreux ; et en effet, ils sont répandus à profusion dans la nature vivante. Il n'y a pas d'animal qui n'en soit pourvu, il n'y a pas de feuille qui n'en contienne ; ils sont très-abondants dans certaines semences, telles que celles du chanvre, du lin, du pavot, du tabac, du grand-soleil, du ricin, de la navette, du colza, du pin, du sapin, du noyer, de l'amandier, du muscadier, du palmier. On en trouve plus rarement dans les parties charnues des fruits, tels sont pourtant ceux de l'olivier, du laurier, et du cornouiller. Les racines mêmes n'en sont pas exemptes : le souchet comestible en renferme 28 °/₀.

Nous diviserons les corps gras en deux classes : à la première, qui est la plus nombreuse, appartiendront ceux dont la saponification est facile ; à la seconde, ceux qui ne se laissent saponifier que difficilement. Cette division est justifiée par cette circonstance,

que tous les corps gras appartenant à la première classe, produisent en se saponifiant, de la *glycérine*, substance sucrée qui joue le rôle de l'alcool, sans en avoir les propriétés chimiques fondamentales, tandis que les corps gras compris dans la seconde classe, engendrent par la saponification, un corps congénère de l'alcool.

Nous trouverons dans la première classe, les matières que l'on appelle vulgairement, les *huiles*, les *graisses* ou *les suifs*, et les *beurres*. C'est ainsi que les anciens avaient divisé les corps gras : et cette division quoique empyrique, ne manquait pas d'être commode; aussi nous nous en servirons, pour diriger, et limiter à la fois l'étude de détail, que nous allons entreprendre. Dans chacun de ces groupes nous choisirons une substance que nous examinerons avec soin : de cette manière, nous pouvons acquérir sur la classe entière, les notions générales que nous avons intérêt à connaître.

L'*huile d'olive* sera pour nous le type du premier groupe.

On extrait l'*huile d'olive* du péricarpe du fruit de l'*olea europea*. La récolte des olives doit être faite quelque temps avant leur maturité : on les écrase, on les presse à froid. Cette première opération donne l'*huile fine* ou *vierge*. Les olives pressées, fourniront une huile de deuxième qualité, si on les soumet à l'action de l'eau chaude : on aura une troisième huile encore plus ordinaire, en faisant fermenter les olives entières, ou leur marc obtenu par simple pression.

L'huile d'olive n'est autre chose que la dissolution d'une substance grasse solide, dans une autre substance grasse liquide : on le reconnaîtra facilement en exposant l'huile d'olive à une basse température; la masse se remplira de lamelles nacrées, que l'on pourra séparer par décantation, ou par filtration à travers une toile. Plusieurs opérations semblables, et des pressions convenablement exercées entre des feuilles de papier sans colle, produiront une séparation presque complète des deux principes.

L'huile d'olive est donc un mélange de deux corps gras, dont l'un sert de dissolvant à l'autre.

Comme on peut appliquer cette conclusion à la plus grande partie des corps gras, vous voyez combien peu importe, au point de vue scientifique, de connaître leurs propriétés, tant qu'ils sont à l'état normal : mais il en est autrement pour leurs principes immédiats.

On appelle *oléine* le principe liquide de l'huile d'olive; *margarine*, le principe solide. Sur 100 parties d'huile, il y a 72 parties du premier, et 28 du second.

La *margarine*, ainsi nommée par suite de son aspect perlé,

fond à + 47°. Elle a toutes les propriétés communes aux corps gras. Elle est facilement soluble dans l'éther froid. Si on la fait bouillir pendant quelque temps, avec une dissolution alcaline, elle se saponifie; c'est-à-dire qu'elle se décompose et forme un margarate alcalin ou *savon*, tandis que de la *glycérine* est mise en liberté.

Lorsque cette dernière substance est pure, elle se présente sous la forme d'un sirop incolore ou légèrement jaunâtre, dont la densité est 2,28. Ce sirop est inodore, a une saveur très-sucrée; il est décomposable par la chaleur [1], soluble dans l'eau, et l'alcool, et presque insoluble dans l'éther. Sa composition est représentée par la formule $C^6 H^8 O^6$.

La glycérine a de la tendance à se combiner avec les acides, pour former des composés (acide sulfo-glycérique, acide tartroglycérique, acide phosphoglycérique, etc., etc.), tantôt comparables, jusqu'à un certain point, aux acides viniques, tantôt semblables aux corps gras neutres. M. Pelouze en combinant la glycérine avec l'acide butyrique, a fait la *butyrine* du beurre; M. Berthelot en combinant la glycérine avec l'acide valérianique, a fait la *phocénine*, principe gras neutre de l'huile du dauphin; en opérant sur de l'acide acétique, il a obtenu l'*acétine*, qui paraît être un des principes neutres de l'huile de morue : avec les acides sébacique et benzoïque, il a encore obtenu des composés ayant toutes les propriétés physiques et chimiques des corps gras. Le procédé dont M. Berthelot s'est servi est le même qu'on pratique généralement pour préparer les éthers composés. Malgré ce rapprochement entre l'alcool et la glycérine, on ne peut pas admettre l'homologie de ces deux substances.

Sous l'influence des ferments, et d'une température de + 25° à + 30°, la glycérine se transforme en acide acétique et en acide propionique (métacétique) : soumise à l'action oxydante du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, elle se convertit en acide formique : par l'action de l'acide azotique, elle passe à l'état d'acide oxalique et d'acide carbonique. On l'a proposée pour combattre la surdité.

Pour préparer de grandes quantités de *glycérine*, on saponifie l'huile d'olive, ou bien l'axonge, à l'aide de l'oxyde de plomb, en faisant bouillir pendant longtemps les deux substances avec un peu d'eau, qu'on remplace à mesure qu'elle s'évapore. Dès que

1. Un des produits de la décomposition ignée de la glycérine est l'*acroléine* ($C^6 H^4 O^2$), espèce d'aldéhyde, douée d'une odeur pénétrante et caractéristique; odeur qui se manifeste toutes les fois qu'un corps gras, appartenant à la première classe, se décompose par l'action de la chaleur.

la matière grasse a disparu, on sépare le savon à base de plomb (*emplâtre*), et la partie aqueuse est évaporée, d'abord à feu nu, puis concentrée définitivement dans le vide. Avant de commencer l'évaporation, on fait arriver dans le liquide, quelques bulles d'hydrogène sulfuré, dans le but de lui enlever la faible portion d'oxyde de plomb qu'il pourrait tenir en dissolution.

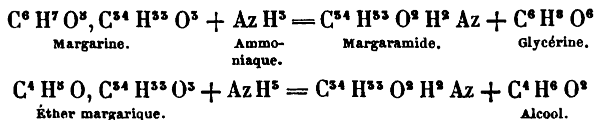
L'*acide margarique*, séparé de sa combinaison alcaline, et purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente sous forme d'une substance cristalline, soluble dans l'alcool bouillant, très-peu soluble dans l'alcool froid, et complétement insoluble dans l'eau. Il a une réaction faiblement acide : il forme avec les bases, des sels parfaitement définis : quant aux autres caractères organoleptiques, il ressemble aux corps gras solides. Son point de fusion est à + 60° : sa composition est représentée par $C^{34} H^{34} O^4$.

Si l'on compare la somme des éléments qui constituent l'acide margarique et la glycérine, aux éléments dont se compose la margarine, on trouve une différence de deux molécules d'eau de moins.

Acide margarique...	$C^{34} H^{34} O^4$
Glycérine..........	$C^6 H^8 O^6$
	$C^{40} H^{42} O^{10}$
Margarine..........	$C^{40} H^{40} O^8$
Différence..........	$-H^2 -O^2$

La margarine se comporte donc comme un éther composé ou comme un amide. Vous n'avez pas oublié qu'en donnant à ces deux derniers corps les éléments de deux molécules d'eau, ils se transforment, l'un en un acide normal, et en alcool, l'autre en un sel ammoniacal ordinaire. En donnant, au moyen des alcalis, les éléments de deux molécules d'eau à la la margarine, on la transforme en glycérine et en acide margarique.

Voici encore d'autres analogies : si l'on sature par du gaz ammoniac, une dissolution alcoolique de margarine, on obtient de la *margaramide :* c'est-à-dire, la même amide que l'on obtiendrait en opérant de la même manière sur une dissolution alcoolique d'*éther margarique*. L'ammoniaque agit donc sur la margarine, comme elle agirait sur un éther composé.



$$\underset{\text{Margarine.}}{C^6 H^7 O^5, C^{34} H^{33} O^3} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{Az H^3} = \underset{\text{Margaramide.}}{C^{34} H^{33} O^2 H^2 Az} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6 H^8 O^6}$$

$$\underset{\text{Éther margarique.}}{C^4 H^5 O, C^{34} H^{33} O^3} + Az H^3 = C^{34} H^{33} O^2 H^2 Az + \underset{\text{Alcool.}}{C^4 H^6 O^2}$$

Vous savez que si l'on soumet les amides, et les éthers composés à l'action prolongée des acides, de l'eau bouillante, ou des ferments, ils se dédoublent et s'assimilent les éléments de deux molécules d'eau. La margarine ne se comporte pas autrement : elle aussi, sous l'influence des mêmes agents, se dédouble, et subit une véritable saponification.

La constitution chimique de la margarine paraît donc semblable à celle des éthers composés, et des amides.

Tout ce que nous venons de dire relativement à la nature chimique de la margarine, est applicable à tous les principes immédiats neutres des corps gras proprement dits. L'*oléine* va nous en donner un exemple.

On n'a pas pu encore analyser l'oléine par suite de la grande difficulté qu'on rencontre pour l'avoir pure : néanmoins, la connaissance des produits de sa saponification, peut faire deviner sa véritable composition.

Si l'on fait bouillir de l'oléine avec une dissolution de potasse, ou de soude, on obtient d'une part, un *oléate alcalin*, et d'autre part, de la *glycérine*. En décomposant l'oléate avec de l'acide tartrique, on met en liberté l'*acide oléique*.

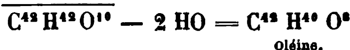
Cet acide est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, volatil dans le vide, facilement oxydable par l'action de l'air, ayant l'aspect d'un corps gras, solidifiable au-dessous de — 12°, et sans aucune réaction. Sa formule est



$$C^{36} H^{34} O^{4}.$$

En admettant que son mode de formation soit semblable à celui de l'acide margarique, on arrive par le raisonnement, à la connaissance de la composition de l'oléine : en effet en retranchant les éléments de deux molécules d'eau de la somme des deux compositions de l'acide oléique et de la glycérine, ce qui reste doit représenter l'*oléine*.

Acide oléique.. $C^{36} H^{34} O^{4}$
Glycérine..... $C^{6} H^{8} O^{6}$



$$C^{42} H^{42} O^{10} - 2\,HO = \underset{\text{Oléine.}}{C^{42} H^{40} O^{8}}$$

L'oléine, ayant la même constitution que la margarine, est, comme cette dernière, comparable à une *amide*, ou à un *éther composé*.

Maintenant que nous savons que les corps gras sont d'une nature complexe, et que nous connaissons la constitution chimique de leurs principes immédiats, nous devons nous attendre à des

résultats compliqués, lorsque nous soumettrons à une action quelconque un corps gras normal. C'est ce que nous montrera l'huile d'olive.

L'huile d'olive exposée à l'action de l'air, s'altère, rancit, mais elle ne s'épaissit pas. cela contraste singulièrement avec ce qui arrive à certaines huiles analogues à l'huile d'olive, et qui dans les mêmes circonstances, s'épaississent de telle sorte qu'elles se solidifient. Cette différence, qui a motivé une subdivision des huiles en *siccatives* et *non siccatives* [1], est d'autant plus frappante, qu'il n'est pas aisé de l'expliquer. On sait seulement que dans tous les cas, c'est l'oléine qui s'altère en s'oxydant. Le produit de cette altération est, pour les huiles non siccatives, un acide qui a une odeur désagréable, et qui irrite la gorge : pour les huiles siccatives, c'est la formation d'une véritable résine.

Le rancissement des huiles résulte, non d'une simple fixation de l'oxygène, mais d'une véritable combustion, en ce sens qu'il y a dégagement d'acide carbonique. D'après de Saussure, il se dégage aussi de l'hydrogène.

GAZ DÉGAGÉS PENDANT L'OXYDATION DES HUILES, D'APRÈS LES EXPÉRIENCES DE M. DE SAUSSURE.

Noms de l'huile.	Volume de l'huile.	Durée de l'action.	Oxygène absorbé.	A. carbonique dégagé.	Hydrogène dégagé.
Huile d'olive.	3cc,725	4 ans.	380cc	81cc,7	23cc, 2
— d'amandes douces.	id.	id.	427	96, 0	20, 4
— de chènevis.	id.	id.	620	90, 7	26, 4
— de noix.	id.	11 mois.	578	77, 0	

1. TABLEAU DES HUILES LES PLUS COMMUNES, DIVISÉES EN SICCATIVES ET NON SICCATIVES.

	Huiles siccatives et leur usage.		Huiles non siccatives et leur usage.
Huile de lin.	Peinture et vernis typographiques.	Huile d'olive.	Alimentaire ; éclairage, confection des savons.
— de noix.	Alimentaire ; peinture et éclairage.	— d'amandes.	Médicament.
— de chènevis.	Confection des savons verts et peinture.	— de navette.	Éclairage.
		— de cameline.	Éclairage.
		— de colza.	Éclairage.
— d'œillette.	Alimentaire ; peinture, confection des savons.	— de faînes.	Alimentaire ; peinture, confection des savons.
— de raisin.	Médicament.	— de noisettes.	Parfumerie.
— de croton.	Médicament.	— de madia.	Alimentaire ; confection des savons.
— de ricin.	Alimentaire.		

Les corps poreux semblent faciliter l'oxydation des huiles. M. Dumas raconte qu'un peintre venait de frotter un tableau avec une bourre de coton imprégnée d'huile siccative : en jetant la bourre, elle prit feu. On ne saurait expliquer l'inflammation spontanées des tas de matières organiques imprégnées d'huile, qu'en l'attribuant à l'élévation de température que doit avoir occasionnée l'absorption rapide de l'oxygène.

D'après les expériences de MM. Ernest Barruel et Jean, il paraîtrait que la faculté siccative des huiles se rattache à un phénomène de fermentation, et que, dans quelques cas, certains sels facilement décomposables, ou, pour mieux dire, certains oxydes métalliques peuvent jouer le rôle de ferment. Aussi ces chimistes ont-ils trouvé qu'un millième à un millième et demi de *borate de protoxyde de manganèse* augmente extraordinairement la faculté siccative des huiles et rend très-prompte la dessiccation de la peinture. Le *benzoate de manganèse* paraît produire le même effet.

Ils expliquent l'action du sel de la manière suivante : sous l'influence de la lumière et d'une température moyenne de $+10°$ à $+15°$, le sel métallique se décompose ; le protoxyde, étant dégagé, absorbe l'oxygène de l'air et passe à l'état d'oxyde intermédiaire : c'est alors que l'on observe que l'huile commence à poisser. Ce serait donc au moment où s'accomplit la suroxydation que la fermentation commencerait.

Quoique l'huile d'olive n'échappe point à l'action de l'air, néanmoins elle est une de celles qui se conservent le plus longtemps sans devenir visqueuses. Aussi les horlogers l'emploient-ils de préférence après l'avoir purifiée. A cet effet, ils versent l'huile dans une bouteille où se trouve une lame de plomb : le vase bien bouché est exposé aux rayons du soleil : peu à peu l'huile se recouvre d'une matière caséiforme qui plus tard se dépose. Dès que la formation du dépôt paraît s'arrêter, on décante l'huile devenue limpide et incolore. La matière caséiforme est un mélange d'une combinaison de margarine avec l'oxyde de plomb et de substances muqueuses et colorantes. Ces dernières, étant quelque peu azotées, jouent vis-à-vis de l'huile le rôle de ferment et en hâtent l'altération : en les éliminant, l'huile doit mieux se conserver.

L'huile d'olive ne peut bouillir sans se décomposer : les produits de sa décomposition sont les acides margarique, oléique, *sébacique* [1], des hydrogènes carbonés et de l'acroléine.

1. L'*acide sébacique* se forme constamment dans la distillation des matières qui renferment de l'oléine ou de l'acide oléique. Aussi est-il regardé comme un

Plusieurs métalloïdes, et notamment les métalloïdes halogènes, semblent agir par substitution sur l'huile d'olive, car des hydracides se dégagent, et l'on trouve dans l'huile, de l'iode, du brome ou du chlore [1]. Quelquefois, certains corps simples ne font que s'y dissoudre. Le *baume soufré*, l'*huile phosphorée* des pharmaciens en sont des exemples.

Lorsqu'on mêle peu à peu dans de l'huile d'olive plongée dans un mélange réfrigérant, la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, et qu'on laisse en repos le mélange pendant 24 heures, on trouve que la masse devient en grande partie soluble dans l'eau. La dissolution renferme les acides, *sulfoglycérique*, *sulfoléique* et *sulfomargarique :* ce dernier acide se décomposera plus tard, et spontanément; les deux autres seront décomposés par l'eau bouillante.

L'acide sulfurique a donc déterminé une saponification, dans ce sens que les principes immédiats de l'huile se sont dédoublés en s'assimilant les éléments de l'eau.

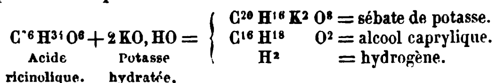
Il est inutile de vous dire que les dissolutions alcalines saponifient également, et même avec plus de facilité, l'huile d'olive, puisque vous savez comment les alcalis agissent sur la margarine et l'oléine.

L'eau peut saponifier à son tour l'huile d'olive. Si l'on fait arriver de la vapeur d'eau dans de l'huile d'olive chauffée à + 300°, et sous une pression moindre que celle de l'atmosphère, on verra que les acides oléique et margarique distilleront sans s'altérer,

indice caractéristique de la présence de ces dernières substances dans les matières, que l'on décompose par voie ignée. Pour le séparer, on traite à plusieurs reprises, par l'eau bouillante, les produits distillés; on verse de l'acétate de plomb sur les liqueurs réunies, puis on décompose par l'acide sulfurique le sel de plomb (*sébate de plomb*) qui se précipite.

L'acide sébacique est en lamelles cristallines nacrées : il fond à + 127°, et distille sans se décomposer. Il est peu soluble dans l'eau froide et beaucoup plus dans l'eau bouillante. Sa composition est représentée par $C^{20}H^{18}O^{8}$.

M. Bouis a fait connaître dans ces derniers temps un procédé fort commode pour préparer en grand l'acide sébacique. On distille de l'acide *ricinolique* (acide gras de l'huile de ricin) ou du ricinolate de potasse sur de la potasse très-concentrée : il se forme du *sébate de potasse*, de l'hydrogène et de l'alcool caprylique. Le dégagement de l'hydrogène prouve qu'il se passe dans cette réaction un phénomène d'oxydation, c'est ce que montre l'équation suivante :



$$\underset{\text{Acide ricinolique.}}{C^{36}H^{34}O^{6}} + \underset{\text{Potasse hydratée.}}{2KO,HO} = \left\{ \begin{array}{lll} C^{20}H^{16}K^{2}O^{8} & = & \text{sébate de potasse.} \\ C^{16}H^{18}O^{2} & = & \text{alcool caprylique.} \\ H^{2} & = & \text{hydrogène.} \end{array} \right.$$

Un kilogramme d'huile de ricin peut fournir 200 à 225 grammes d'acide sébacique pur.

1. Ce qui prouve que le chlore ne peut pas servir à décolorer les corps gras.

tandis que la glycérine ou, pour mieux dire, les produits de sa décomposition resteront dissous dans l'eau.

L'huile d'olive et en général toutes les huiles non siccatives, mises en contact avec de l'hypoazotide ($Az\,O^4$), se solidifient, parce que leur oléine se transforme en *élaïdine*.

Cette transformation est un phénomène isomérique; car l'acide auquel donne naissance cette nouvelle substance, en se saponifiant, a la même composition que l'acide oléique [1].

L'hypoazotide ne durcissant pas les huiles siccatives, tandis qu'il durcit les huiles non siccatives, peut servir à découvrir si ces dernières ne seraient pas fraudées avec les premières. Ce moyen est employé spécialement pour reconnaître la sophistication de l'huile d'olive par l'huile d'œillette; et pour rendre l'essai plus commode, on a proposé l'emploi du protoazotate de mercure liquide; substance qui, étant constamment préparée dans les mêmes conditions, doit toujours contenir à peu près la même quantité d'hypoazotide.

Voici comment on opère. On dissout à froid 6 parties de mercure dans 7 parties et demie d'acide azotique à 38°. On mêle 2 parties de cette dissolution avec 96 parties d'huile à essayer, et on agite le mélange toutes les demi-heures. Si l'huile est pure, la masse se prend, dans l'espace de 7 heures, en une bouillie épaisse, et au bout de 24 elle devient assez dure pour opposer de la résistance à une baguette de verre qu'on voudrait y enfoncer. Si la fraude n'était que de $\frac{1}{20}$, le mélange deviendrait beaucoup moins dur; si elle était de $\frac{1}{10}$, il serait si mou, qu'il n'y aurait plus d'erreur possible. C'est là toute la sensibilité qu'on peut espérer de ce procédé; sensibilité très-suffisante, car, au-dessous d'un dixième, les fraudeurs n'ont plus d'intérêt à sophistiquer [2].

1. L'acide élaïdique cristallise en belles lames micacées, d'une blancheur éclatante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, et fond entre + 44° et + 45°. Par la distillation, il ne produit point d'acide sébacique, tandis que l'acide oléique en produit des quantités considérables. Pour préparer aisément l'acide élaïdique, on fait passer pendant quelques minutes, un courant de vapeur hypoazotide dans de l'acide oléique refroidi par la glace. Il se forme bientôt d'abondants cristaux lamelleux, qu'on traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante afin d'enlever l'acide azotique qui les imprégne. L'acide élaïdique encore impur, est séparé de l'eau et dissous environ dans son poids d'alcool. La liqueur laisse déposer de belles tables nacrées d'acide élaïdique, qu'une nouvelle cristallisation débarrasse d'une matière colorante rouge.

2. L'huile de colza du commerce est souvent mêlée avec des huiles d'une moindre valeur, telles que les huiles de poisson, de lin, d'œillette, de chènevis, etc., etc.

M. Laurot, en se fondant sur ce fait, qu'à + 100°, les différentes huiles avec lesquelles on fraude l'huile de colza, ont une densité plus grande que la densité

Plus simple et plus expéditif est le procédé imaginé par M. Gobley, et qui consiste dans un essai aréométrique. Le 0° de son instrument correspond au point d'affleurement de l'huile d'œillette, et le 50e degré correspond au point d'affleurement de l'huile d'olive, la température étant = + 12,5 centigrades. Dès que l'huile d'olive contient un peu d'huile d'œillette, sa densité augmente et l'instrument ne descend pas jusqu'à 50. En consultant les tables construites par l'auteur, et en opérant toujours à + 12°,5, on reconnaît par un seul essai la mesure de la sophistication. (Voir *Journal de Pharmacie*, octobre 1843.)

M. Maumené a fait connaître une méthode pour l'essai des huiles, qui est fondée sur la chaleur qu'elles dégagent lorsqu'on les met en contact avec de l'acide sulfurique concentré.

Si dans un verre à expérience on place 50 grammes d'huile d'olive, et si on y mêle 10 centimètres cubes d'acide sulfurique très-concentré, en trouvera que la température du mélange s'élève à + 67°, la température initiale étant = + 25°. En faisant la même expérience avec de l'huile d'œillette, la température s'élève à + 100°,5 ; en outre dans ce dernier cas, il y a un dégagement notable d'acide sulfureux. La différence entre les deux élévations de température étant considérable, on peut en faire un moyen d'analyse.

M. Maumené a encore constaté que toutes les huiles non sicca-

de cette dernière, a imaginé un aréomètre, dont le 0° est en haut de l'échelle, et représente le point d'affleurement pour l'huile pure de colza chauffée par l'eau bouillante. Que l'on suppose cette huile mêlée avec une autre huile ayant une densité plus forte, il est évident que l'aréomètre, ne s'y enfoncera pas jusqu'à 0°.

M. Laurot a construit des tables, pour les cas de fraude les plus ordinaires; on les trouve dans l'instruction qu'il a publiée sur ce sujet.

Il est vrai que certaines huiles, telles que les huiles de *cachalot* et de *suif* *, ont une densité plus faible que celle de l'huile de colza : mêlées à cette dernière, elles rendraient fautives les indications de l'*oléomètre-Laurot* : mais en général, ces huiles exceptionnelles sont fétides : au surplus l'huile de *cachalot* peut être découverte par quelques bulles de chlore, qui la noircissent.

M. Lefebvre d'Amiens a construit de son côté un *oléomètre* qui est destiné à indiquer la densité de toutes les huiles commerciales à la température de + 15°. La graduation de l'instrument est fondée sur ce fait, que chaque huile pure a une densité constante. Les indications aréométriques sont contrôlées par un essai fait avec de l'acide sulfurique. Ce réactif a la propriété de communiquer à chaque huile une teinte particulière. Si la teinte, et la densité ne sont pas normales, la fraude est prouvée. Ce procédé est très-utile pour les commerçants, car ceux-ci se bornent à refuser la marchandise fraudée, mais il serait insuffisant pour ceux qui voudraient connaître la nature et les limites de la fraude. (Voir la notice explicative publiée à Amiens par M. Lefebvre, courtier du commerce, pour l'emploi de l'oléomètre à froid.)

* Matière grasse liquide qui reste libre lors de la confection de la bougie stéarique, et qui renferme une forte proportion d'acide oléique.

tives, celles de ben, et de suif exceptées, traitées comme l'huile d'olive, dégagent plus de chaleur que cette dernière, et moins de chaleur que les huiles siccatives. Dans tous les cas, l'acide sulfurique pourra servir à reconnaître la pureté de l'huile d'olive, puisqu'il paraît constant, que par leur mélange dans des proportions données, la chaleur qui se dégage ne dépasse jamais les 42 degrés au-dessus de la température initiale.

Au sortir des presses, les huiles contiennent du mucilage, de la matière colorante et des principes résineux. Dans cet état, elles serviraient mal à l'éclairage. Pour épurer les huiles, d'olive, de pavot et de noix, on les laisse simplement en repos; quant à l'huile de colza, on opère de la manière suivante.

On l'introduit dans un tonneau, et on y ajoute peu à peu deux centièmes d'acide sulfurique concentré : on agite la masse jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte verdâtre. Après 24 heures, on y verse assez de craie délayée dans un peu d'eau, pour que toute acidité disparaisse : on laisse reposer, pendant quelque temps, puis on décante le liquide dans une futaille, où on le bat, pendant 20 minutes, avec une certaine quantité de poudre sèche de tourteau de graine. Après huit à neuf jours, on peut soutirer les $\frac{3}{4}$ de l'huile employée [1].

Avant de parler des graisses, je dois vous faire observer que toutes les huiles ne doivent pas être considérées comme ayant toujours une composition semblable à celle de l'huile d'olive. Je vous citerai comme exemple l'*huile de ricin,* qui sert aux imprimeurs, et dont l'usage comme médicament est si répandu [2].

1. Suivant M. Sacc, l'huile de colza épurée par l'acide sulfurique, contient toujours un peu d'acide sulfoléique, qui attaque le métal des lampes. Il est vrai que l'huile épurée en grand n'a pas cet inconvénient, car l'emploi de la craie s'y oppose : mais dans les campagnes cette manipulation est trop longue, et même trop difficile. Voici le procédé que ce chimiste propose à ceux qui épurent eux-mêmes leur huile de colza. Pour 50 kilogrammes d'huile on prend 2 kilogrammes de bon *tan* frais, qu'on digère dans 4 kilogrammes d'eau bouillie, et chaude : le mélange de tan et d'eau doit être introduit dans des bouteilles, qu'on remplit entièrement avant de les boucher. Après 24 heures, on jette le mélange dans une toile étendue sur l'huile. On remue vivement le mélange d'eau de tan et d'huile, on y ajoute 10 litres d'eau bouillante, on bat encore, on laisse déposer dans un endroit chaud, puis on décante la portion claire.

Si l'eau de tan a été préparée avec soin, si l'air ne l'a pas notablement colorée, l'huile épurée est incolore, autrement elle est un peu jaunâtre.

2. Bien que l'huile de ricin soit très-peu employée chez nous, il n'en est pas moins vrai qu'elle pourrait être l'objet de nombreuses applications. Les Chinois, par exemple, la dépouillent de son principe âcre et irritant, en la faisant bouillir avec du sulfate d'alumine et du sucre, et l'emploient comme comestible. En Tartarie, à Cayenne, et aux Antilles elle sert à l'éclairage ; à Java, et aux Molluques, cette huile, mêlée avec de la chaux éteinte, sert à former un ciment très-

Cette huile est extraite du *ricinus communis;* elle est peu fluide, blanche ou légèrement jaunâtre. Elle se congèle à — 18°, et se distingue de toutes les autres huiles par sa grande solubilité dans l'alcool. Elle rancit très-facilement, et quand elle est dans cet état, son usage comme médicament doit être proscrit. Lorsqu'on la saponifie, elle met en liberté de la *glycérine;* le savon auquel elle donne naissance ne renferme que de l'*acide ricinolique* $C^{36} H^{34} O^{6}$, dont la composition diffère de celle des acides oléique et margarique.

La constitution chimique de l'huile de ricin est donc la même que celle de l'huile d'olive, mais ses principes immédiats constitutifs sont en partie différents.

Sous le nom de *suif*, on désigne particulièrement la *graisse des herbivores*. Le suif ordinaire sera donc pour nous le type des graisses.

Le suif est renfermé dans des cellules à parois très-minces, qui, en se desséchant à l'air, s'affaissent et prennent des formes polyédriques; si elles sont mouillées, elles ont l'aspect de vésicules plus ou moins ovoïdales.

Le suif, abandonné dans son état normal à l'action de l'air humide, et sous l'influence d'une certaine température, subit une espèce de fermentation : le tissu vasculaire, et le sang dont celui-ci est injecté lui servent de ferment. Il importe donc que le suif soit retiré le plus tôt possible des cellules où il est emprisonné. On y parvient principalement au moyen de la chaleur. La température élevée fond la graisse et la dilate, tandis qu'elle crispe les cellules qui la renferment : ces deux effets contraires déterminent la rupture des cellules, et en même temps l'exsudation de la graisse fluide.

tenace que l'on emploie à enduire les maisons, et à calfater les navires. Au Sennaar et à Dongolah on s'en sert pour clarifier l'eau. Non-seulement les graines, mais les autres parties de cette plante sont encore l'objet d'applications utiles. Pour m'arrêter à la plus importante, je dirai que M. Bonafous a trouvé que le *ricinus palma christi* est une plante textile propre à fabriquer des liens, des cordes, des filets de pêche, de la toile de ménage appropriée aux besoins de l'habitant des campagnes : enfin cette plante peut servir à la fabrication du papier.

Pour obtenir la filasse du ricin on fait rouir les tiges de la même manière que le lin : il est utile cependant d'ajouter à l'eau une petite quantité d'acide sulfurique. On arrête le rouissage dès qu'on s'aperçoit que l'écorce est prête à se séparer du ligneux. On lave les tiges rouies une ou deux fois dans l'eau vive, on les étend sur l'herbe pour les disposer ensuite en forme de pyramide, de manière à ce que toute la masse soit accessible à l'air et aux rayons du soleil. Dès que les tiges sont desséchées, on les soumet à l'opération du teillage, et l'on détache alors des filaments de 30 à 60 centimètres de longueur, d'une force presque égale à celle du chanvre ordinaire. (Communication faite à l'Académie des Sciences, le 15 janvier 1851.)

Lorsque cette sorte de séparation est suffisamment opérée, on soutire le suif en le faisant passer à travers un tamis, et, avant qu'il se fige, on y ajoute 4 à 5 millièmes d'alun qui doivent faire déposer quelques débris membraneux restés en suspension.

Cette méthode est appelée *méthode au creton;* parce que tous les débris sont pressés et réunis en gros pains, que l'on utilise, sous le nom de *pain au creton*, pour la nourriture des porcs, ou comme engrais.

On facilite quelquefois l'action de la chaleur par celle de l'acide sulfurique. A cet effet, le suif normal est maintenu, pendant deux heures et demie, dans de l'eau, tenant en dissolution deux centièmes et demi d'acide sulfurique, et chauffée à + 105° ou à + 110°. De cette manière, les membranes se désagrégent ou se dissolvent : on décante le suif liquide, on y ajoute 1 $\frac{1}{2}$ à 2 millièmes d'alun dissous dans l'eau, et après 10 heures de repos, on le décante et on le laisse refroidir.

Par ce moyen, on obtient un suif plus blanc et plus dur, mais qui n'est pas préféré au précédent, surtout pendant l'été, parce que, tout ayant plus de dureté, il est onctueux au toucher. Aussi n'emploie-t-on l'acide sulfurique que pour le suif de bœuf, qui est destiné à faire de la *bougie stéarique*, et, par conséquent, à être saponifié.

Ces deux procédés sont rangés parmi les procédés insalubres et incommodes, à cause de la mauvaise odeur qu'ils occasionnent et du danger d'incendie qu'ils impliquent.

M. Evrard emploie les alcalis, et fait de la préparation du suif une opération facile et dépourvue d'inconvénients.

Dans une chaudière cylindrique garnie d'un double fond percé de trous, on place 150 kilogrammes de suif naturel, et l'on y verse un hectolitre d'eau alcalisée par 500 grammes de carbonate de soude rendu préalablement caustique au moyen de la chaux. Un jet de vapeur perdue, introduit sous le double fond, porte le liquide à l'ébullition. Le tissu adipeux se gonfle, la matière grasse se sépare, et vient nager à la surface du bain, d'où on l'enlève très-aisément. Il suffit alors de la laver à l'eau chaude, et de la maintenir liquide pendant 7 à 8 heures pour l'avoir très-limpide.

Il faut remarquer que l'alcali n'enlève au suif que les acides odoriférants qui l'accompagnent, et n'empâte point la matière grasse, qui résiste longtemps à la saponification.

Le procédé de M. Evrard se recommande par son innocuité, par son économie et par la beauté de son produit.

Presque tous les suifs fondent environ à + 38° : soumis à la saponification, ils donnent, d'une part, de la glycérine et, d'autre

part, trois sels alcalins. Deux de ces sels renferment les mêmes acides que l'on tire des huiles, et que nous connaissons sous les noms d'acide *oléique* et d'acide *margarique :* le troisième sel renferme un acide nouveau pour nous, et qui porte le nom d'acide *stéarique.*

Comme tout porte à croire que les éléments de cet acide se trouvent groupés dans les suifs, d'après les mêmes lois en vertu desquelles se trouvent groupés les éléments des deux autres acides, nous pouvons conclure que les *graisses* sont formées de 3 principes immédiats : la *margarine*, la *stéarine* et l'*oléine* [1].

On peut, d'ailleurs, isoler la stéarine, en chauffant du suif avec de l'essence de térébenthine. La dissolution décantée abandonne, par le refroidissement, une matière solide, que l'on soumet à la presse, entre des feuilles de papier sans colle : cette matière est traitée de la même manière, plusieurs fois de suite; enfin, elle est dissoute à chaud dans l'éther, qui en abandonne la plus grande partie en refroidissant.

Ainsi préparée, la *stéarine* est sous forme de petites lamelles blanches d'un éclat nacré, fusibles entre + 60° et + 62°. Elle est complétement insoluble dans l'eau, se dissout à peine dans l'alcool froid, et très-bien dans 8 parties d'alcool bouillant.

Il est probable que la *stéarine* n'a pas précisément la même constitution chimique que la *margarine*, mais elle ne se range pas moins à côté des éthers et des amides. D'après sa composition et la nature des *stéarates* elle semblerait un éther acide, comparable à l'acide sulfovinique. En effet, sa formule $C^{142} H^{140} O^{16}$ correspond à un stéarate de glycérine, plus de l'acide stéarique $C^6 H^7 O^5, C^{68} H^{66} O^5 + HO, C^{68} H^{66} O^5$. [2] Mais comme cet acide est biatomique, il faudrait modifier sa formule de la manière suivante : $C^6 H^6 O^4, C^{68} H^{66} O^5 + (HO)^2, C^{68} H^{66} O^5$. Dans ce dernier cas, la

1. Composition immédiate de plusieurs graisses animales:

	Stéarine et margarine.	Oléine.
Suif ou graisse de mouton	80	20
Moelle de mouton	26	74
Moelle de bœuf	76	24
Suif ou graisse de bœuf	70	30
Graisse de porc	38	62
Graisse d'oie	32	68
Graisse de canard	28	72
Graisse de dindon	26	74

2. D'après MM. Laurent et Gerhardt, l'acide stéarique aurait la même composition que l'acide margarique $C^{34} H^{34} O^4$. Dans ce cas, la composition de la stéarine, telle qu'elle est adoptée communément, ne serait pas exacte.

glycérine, privée des éléments d'une molécule d'eau, tiendrait la place de deux équivalents basiques.

Quoi qu'il en soit, suivant MM. Pelouze et Liebig, la stéarine joue souvent le rôle d'un acide faible, et l'on sait depuis longtemps que, par suite de la saponification, elle s'assimile les éléments de l'eau, et se dédouble en glycérine et en *acide stéarique*.

Pour avoir l'*acide stéarique*, on décompose, à l'aide d'un acide, le savon provenant de l'action de la potasse sur la stéarine. L'acide stéarique étant insoluble, on peut le séparer aisément pour le soumettre à des cristallisations successives dans l'alcool. Aujourd'hui, dans les laboratoires, on se borne à traiter plusieurs fois par l'alcool l'acide stéarique du commerce.

L'*acide stéarique* cristallise par fusion en aiguilles brillantes solubles en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il fond à + 70° ; il répand des vapeurs à + 300°, et distille en se transformant en acide *margarique;* en même temps, il produit de l'eau, de l'acide carbonique, un hydrogène carboné ($C^{34} H^{34}$), et de la *margarone* ($C^{66} H^{66} O^{2}$) : mais la formation de tous ces produits ne serait pas nécessaire, si, comme le pensent MM. Laurent et Gerhardt, l'acide stéarique et l'acide margarique avaient la même composition.

Ainsi, d'après la majorité des chimistes, la composition de l'acide stéarique serait $C^{68} H^{68} O^{7}$; et, d'après les expériences de MM. Laurent et Gerhardt, elle serait $C^{34} H^{34} O^{4}$. [1] Ce qu'il y a de certain, c'est que cet acide ne peut être confondu avec l'acide margarique, quand même il serait son isomère ; premièrement, parce qu'il donne deux séries de sels ; secondement, parce que son point de fusion est environ de 10 degrés plus élevé que celui de ce dernier acide.

L'acide stéarique subit la même transformation que par la chaleur, lorsqu'on le soumet à l'action de l'acide azotique ; mais bientôt l'acide margarique, qui provient de sa transformation, se décompose, et donne une série fort remarquable de produits acides [2].

Vous avez remarqué, sans doute, que les principes immédiats neutres et solides des matières grasses ont un point de fusion inférieur à celui des acides gras auxquels ils donnent naissance en se saponifiant. Bien que cette remarque ne puisse se rapporter, pour vous, qu'à la margarine et à la stéarine, néanmoins elle s'applique à beaucoup d'autres principes immédiats saponifiables

1. Suivant la notation adoptée par ces chimistes la formule de l'acide stéarique serait $C^{17} H^{34} O^{2}$.

2. Les produits de l'action de l'acide azotique sur les acides margarique et oléique,

que vous ne connaissez pas encore. Le tableau suivant vous le prouve.

COMPARAISON DES POINTS DE FUSION PROPRES AUX PRINCIPES IMMÉDIATS NEUTRES DES CORPS GRAS, ET AUX ACIDES QUI EN DÉRIVENT.

Nom du principe immédiat.	Point de fusion.		Nom de l'acide gras.	Point fusion.
Myristine......	+ 31	.....	Acide myristique....	+ 49
Élaïdine.......	+ 32	.....	— élaïdique.....	+ 45
Anamirtine....	+ 35	....	— anamirtique...	+ 68
Margarine.....	+ 47	.....	— margarique...	+ 60
Palmitine.....	+ 48	.....	— palmitique....	+ 60
Stéarine.......	+ 60	.....	— stéarique.....	+ 70

Ce fait, observé il y a longtemps par M. Chevreul et par Gay-Lussac, a été l'origine d'une des belles industries de notre époque, je veux parler de la fabrication de la *bougie stéarique*. Cette industrie est devenue si populaire que je me crois obligé de vous en dire quelques mots.

La fabrication de la bougie stéarique est fondée sur la saponification du suif de bœuf. Les acides stéarique et margarique qui en résultent, ayant un point de fusion qui s'approche de celui de la cire, partageant d'ailleurs plusieurs des qualités de cette dernière substance, ont pu la remplacer pour l'éclairage de luxe. C'est ainsi que les classes moyennement aisées ont été mises à la portée d'une jouissance qui était jadis réservée à la classe riche.

Le procédé pour préparer la bougie stéarique se résume en quatre opérations : *la saponification du suif à l'aide de la chaux; la décomposition du savon calcaire; la séparation des acides gras; le coulage.*

Pour saponifier le suif, on introduit dans une cuve en bois

peuvent être divisés en deux séries · l'une comprend les produits très-volatils, l'autre ceux qui sont moins volatils :

Série des produits très-volatils.	Composition.	Série des produits moins volatils.	Composition.
Acide formique.........	$C^2 H^2 O^4$	Acide succinique........	$C^8 H^6 O^8$
— acétique..........	$C^4 H^4 O^4$	— adipique..........	$C^{12}H^{10}O^8$
— propionique.......	$C^6 H^6 O^4$	— pimelique.........	$C^{14}H^{12}O^8$
— butirique.........	$C^8 H^8 O^4$	— subérique.........	$C^{16}H^{14}O^8$
— valérique.........	$C^{10}H^{10}O^4$	— sébacique.........	$C^{20}H^{18}O^8$
— caproïque.........	$C^{12}H^{12}O^4$		
— œnanthylique.....	$C^{14}H^{14}O^4$		
— caprylique........	$C^{16}H^{16}O^4$		
— pelargonique......	$C^{18}H^{18}O^4$		
— caprique..........	$C^{20}H^{20}O^4$		

doublée en plomb et contenant 2000 litres, 500 kilogrammes de suif et 8 hectolitres d'eau ; on chauffe ces matières au moyen d'un tube circulaire placé dans le fond de la cuve, et qui lance de la vapeur par un grand nombre d'orifices. Quand le suif est fondu, on ajoute peu à peu 6 hectolitres de bouillie de chaux contenant 70 kilogrammes de cette base ; on agite le mélange soit à bras, soit mécaniquement. Après sept heures, on soutire la partie liquide qui tient en dissolution la glycérine ; puis on extrait de la cuve le savon calcaire, que l'on pulvérise et qu'on transporte dans d'autres cuves, où il est décomposé par l'acide sulfurique [1].

Les cuves à décomposition sont à peu près pareilles à celles qui servent à la saponification. Bien que le calcul indique 122 kilogrammes d'acide sulfurique normal comme étant la proportion nécessaire pour saturer 70 kilogrammes de chaux, toutefois on en met d'ordinaire 133 à 134 kilogrammes. Lorsque la décomposition des savons est terminée (ce qui arrive à peu près au bout de trois heures), on laisse reposer la masse : alors les acides gras viennent surnager sur le liquide, le sulfate de chaux se dépose au fond de la cuve, et le liquide acide reste interposé sous la couche oléagineuse. Au moyen d'un robinet convenablement disposé, on fait passer les acides gras liquides dans une cuve semblable aux précédentes, chauffée également à la vapeur. Ici, les dernières traces de chaux sont enlevées par le moyen d'acide sulfurique étendu ; les acides gras, ainsi épurés, sont encore conduits dans une nouvelle cuve, où on les lave à l'eau chaude. Enfin, on les coule dans des moules en fer, où ils cristallisent ; puis on les enveloppe dans une serge et on les soumet à la presse hydraulique pour en séparer l'acide oléique [2].

Malgré toutes ces opérations, les acides gras contiennent encore

1. M. Jacquelain a fait la remarque importante, que si l'acide sulfurique, qui doit servir à la décomposition du savon calcaire, contient de l'acide azotique, on perd une partie assez notable des acides gras. Or il est d'usage dans l'industrie de se servir d'acide sulfurique des chambres, qui marque 53°, et qui contient, suivant une analyse de M. Jacquelain même, 12,5 p. 0/0 d'acide azotique. Aussi depuis longtemps savait-on que le rendement en acides gras n'était jamais tel que la théorie l'indique. Il sera donc nécessaire désormais, ou d'employer de l'acide sulfurique à 66°, ou de purifier celui à 53°. On peut y parvenir en faisant arriver un jet de gaz acide sulfureux dans la chaudière pendant la fusion du suif, et jusqu'à son entière saponification. Voir pour plus amples détails un rapport de M. Jacquelain imprimé dans le *Bulletin de la Société d'encouragement*, livraison du mois de mai 1852, page 320.

2. L'acide oléique est employé au graissage (ensemage) des laines. Il présente l'avantage d'être facilement enlevé après le travail de la laine, au moyen du carbonate de soude, et sans exiger de savon : mais pour peu qu'il ait été mal lavé, et qu'il retienne des acides cristallisables en trop fortes proportions, les inconvénients ne sont pas compensés par l'économie.

quelques traces de chaux : pour les en débarrasser, on les traite encore par de l'acide sulfurique très-étendu et par plusieurs lavages successifs à l'eau chaude.

Les moules dans lesquels on coule les bougies sont faits avec un alliage d'un tiers d'étain et deux tiers de plomb. Aujourd'hui, ils ne sont presque plus isolés comme autrefois : ils sont, en général, réunis de telle sorte que leur base débouche dans le fond d'une caisse qui leur sert d'entonnoir commun. La figure que voici (fig. 96) vous en donnera une idée suffisante :

Chaque moule porte dans son axe une mèche qui est fixée en

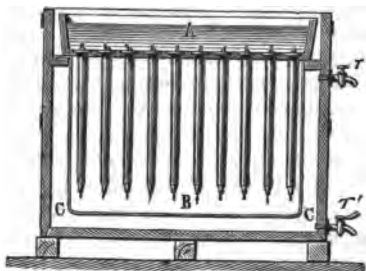


Fig. 96.

bas par une cheville en bois, ou par une espèce de petit robinet en laiton ; en haut, par un nœud qui s'appuie sur la petite ouverture centrale d'un disque évidé. Les mèches sont tressées et *boracisées*. En vertu du tressage, la mèche, au fur et à mesure que la bougie brûle, recourbe légèrement son extrémité qui déborde la flamme, plonge dans l'air, et s'y incinère. L'acide borique vitrifie les cendres de la mèche et empêche qu'elles salissent la bougie : en effet, cet acide forme avec la chaux, la potasse et la silice des cendres du coton, un verre fusible qu'on voit briller, sous forme d'un globule, à l'extrémité de la mèche.

Les moules, ainsi apprêtés et rangés par vingt-quatre ou trente au fond de l'entonnoir commun AB, sont adaptés à un chauffoir CC, où arrive de la vapeur ; les deux robinets *r r'* servent, l'un à laisser échapper l'air, l'autre à laisser écouler l'eau de condensation.

Dès que la température des moules est environ à + 45°, on les porte près de la *chaudière de fonte* et on les remplit avec de l'acide stéarique encore liquide, mais qui est très-près de son point de figement : ces précautions sont nécessaires afin que

l'acide gras puisse couler, remplir les moules et se figer ensuite avec assez de rapidité pour prendre une texture confuse et à grains fins.

Il ne reste plus qu'à blanchir et polir les bougies pour que la fabrication soit achevée. On les blanchit en les exposant quelque temps à la lumière et à l'humidité ; on les polit en les plongeant d'abord dans une dissolution faible de carbonate de soude, ensuite en les frottant avec du drap.

Cette industrie a pris un développement considérable. La seule ville de Paris fabrique annuellement environ 100,000 kilogrammes de bougie stéarique. Sans les travaux mémorables de M. Chevreul sur les corps gras, cette industrie serait probablement encore inconnue.

On fait une autre bougie stéarique inférieure à la précédente, mais de beaucoup supérieure à la chandelle ordinaire. Sa confection est fondée sur la saponification par l'acide sulfurique, et sur la distillation des acides gras au milieu de vapeur surchauffée et à faible tension. Son grand avantage consiste en ce qu'elle facilite l'emploi d'une foule de résidus et de matières grasses infectes ; de plus, elle augmente la consommation de l'huile de palme et d'autres matières grasses végétales tirées d'Afrique et des colonies.

Les graisses [1], placées dans des chaudières métalliques chauffées à la vapeur, sont traitées par de l'acide sulfurique dont la proportion varie entre 8 et 16 centièmes, selon la nature des matières [2]. On porte la température jusqu'à $+100°$, et on la maintient pendant quinze à vingt heures en brassant sans cesse le mélange : d'abord, l'acide sulfurique se combine avec la matière grasse entière (stéarine, margarine, oléine) ; isolant ensuite la glycérine à l'état d'acide sulfoglycérique, il forme avec les acides gras des composés doubles (acides sulfoléique, sulfomargarique, sulfostéarique) que l'eau décompose sous l'influence de la chaleur.

1. Voici la liste des principales matières grasses employées à la fabrication de cette sorte de bougie stéarique.
1° Graisses de Reims et de Turcoing, extraites des eaux savonneuses.
2° Résidus du graissage, et dégraissage des laines.
3° Graisses d'os.
4° Graisses vertes, mélange des matières grasses, résidus des cuisines.
5° Graisses de boyaux, provenant de râclures des intestins.
6° Résidus et dépôts d'huile d'olive.
7° Dépôt des huiles de foie de morue et de baleine.
8° Huile de palme,
9° Huiles brunes extraites des graines du cotonnier.
10° Résidus savonneux.

2. 8 à 9 centièmes pour l'huile de palme : 10 à 13 pour les graisses vertes, et pour celles de Reims et de Turcoing ; 12 à 16 pour les suifs, etc., etc.

Les matières étrangères se détruisent en grande partie par l'action de l'acide sulfurique, en donnant des résidus charbonneux et des produits solubles dans l'eau.

Les acides gras devenus libres sont lavés, puis placés dans un appareil distillatoire dans lequel on fait passer de la vapeur d'eau chauffée à + 300° ou à + 400°, et avec une force élastique moindre que celle de l'atmosphère. C'est ainsi que les acides gras distillent avec de l'eau, dont on les sépare pour les soumettre à la presse. On procède ensuite au coulage, et afin de mieux éviter toute apparence cristalline à l'extérieur des bougies, et souvent aussi, pour masquer une légère couleur jaunâtre, on les recouvre d'une pellicule plus blanche au moyen d'acide stéarique pur mêlé avec $\frac{3}{100}$ de cire.

Après vous avoir parlé des *huiles*, je vous ai fait observer que toutes les substances qui portent ce nom, ne renferment pas toujours les mêmes principes immédiats; je vous ferai la même remarque à propos des *graisses*.

L'*huile de palme* (que l'on pourrait appeler *graisse de palme*), tout en partageant les propriétés générales et la constitution chimique des autres graisses, ne donne, par la saponification, aucun des acides gras que nous connaissons jusqu'à présent.

L'huile de palme, dont on fait un grand usage dans le commerce, a la consistance de l'axonge, est jaune rougeâtre, fond entre + 27° et + 30°. Elle est formée de 30 centièmes d'une matière solide, et de 70 centièmes d'une matière liquide. Cette dernière n'a pas encore été bien étudiée : la première est la *palmitine*, que l'on isole par pression, et que l'on purifie en la faisant cristalliser dans l'éther.

La palmitine cristallise en aiguilles fusibles à + 48°. Par la saponification, elle donne de la glycérine et de l'acide palmitique ($C^{32}H^{32}O^4$).

Arrivons au dernier groupe des corps gras à saponification facile. Le *beurre* ordinaire en sera le type. Je vous parlerai de la préparation du beurre lorsque nous étudierons le lait : pour le moment, je ne veux vous entretenir que de sa composition.

Il est facile de voir que le beurre, ainsi que la plupart des corps gras, est un mélange de plusieurs matières neutres. Si l'on abandonne à la température de + 20°, une certaine quantité de beurre fondu, on verra que, dans la masse, il se forme des grumeaux blancs cristallins de *margarine*, dont la proportion est de $\frac{68}{100}$: le reste se compose, pour la plus grande partie, d'*oléobutyrine*, de quelque peu de *butyrine*, *caprine* et *caproïne*. Le beurre fond vers + 35°, donne, par la saponification, beaucoup d'acide

margarique, une quantité moindre d'acide *oléobutyrique* ($C^{34} H^{31} O^{8}$)?, et des traces d'acide *caproïque* ($C^{12} H^{12} O^{4}$), *caprique* ($C^{20} H^{20} O^{4}$), et *butyrique* ($C^{8} H^{8} O^{4}$). Ces trois derniers acides sont volatils et doués d'une odeur désagréable. On suppose qu'ils sont le résultat de l'altération de l'*oléobutyrine*.

Le *beurre de coco* est encore plus complexe que le précédent, car, par la saponification, on peut en tirer 6 acides.

L'acide	caproïque	$= C^{12} H^{12} O^{4}$
—	caprylique	$= C^{16} H^{16} O^{4}$
—	caprique	$= C^{20} H^{20} O^{4}$
—	laurique	$= C^{24} H^{24} O^{4}$
—	myristique	$= C^{28} H^{28} O^{4}$
—	palmitique	$= C^{32} H^{32} O^{4}$

Ce corps gras fond entre + 15° et + 20°; il est légèrement coloré en jaune, et rancit avec une grande facilité. Il est probable que plusieurs des acides qu'il met en liberté en se saponifiant, proviennent de l'altération d'autres acides, et que sa constitution est moins complexe qu'elle ne le paraît d'abord.

Le *beurre de muscade* est composé en grande partie de *myristine*, substance fusible à + 31°; il se décompose, sous l'influence des alcalis, en acide myristique et en glycérine.

Enfin, le *beurre de cacao* semble faire retour à la composition des corps gras les plus ordinaires, car il est composé exclusivement d'oléine et de stéarine. Après avoir cristallisé plusieurs fois dans l'éther, il fond vers + 30°.

En résumé, tous les corps gras compris dans la première classe, ont une constitution chimique semblable. Ils peuvent être tous comparés à des éthers composés. Ils opposent, comme ces derniers, une résistance plus ou moins longue aux influences décomposantes : leur décomposition est toujours le résultat d'un *dédoublement* accompagné d'*assimilation d'eau*.

Les corps gras à saponification difficile étant peu nombreux, il n'est pas nécessaire d'en abréger l'étude par le choix d'un type. Nous ne trouverons dans cette classe que le *blanc de baleine* et quelques *cires*.

Les vastes cavités de la tête du cachalot (*physeter macrocephalus*) sont remplies d'une huile tenant en dissolution une matière grasse, qui, après la mort de l'animal, se sépare sous forme cristalline. Cette matière (*blanc de baleine*, *spermaceti*) renferme toujours une portion du liquide qui la tenait en dissolution : pour l'en débarrasser, il faut la dissoudre plusieurs fois dans l'alcool

bouillant, d'où elle précipitera en paillettes nacrées. Ainsi purifiée, elle porte le nom de *cétine*.

La cétine est une substance blanche à texture cristalline, sans odeur, fusible à + 49°, et se figeant en une masse à larges lames. Elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool bouillant, les essences et l'éther. Sa composition est représentée par $C^{64} H^{64} O^{4}$.

On ne saponifie aisément la cétine qu'en la fondant avec de la potasse en poudre. On obtient ainsi un corps neutre, l'*éthal*, et un acide, l'*acide éthalique*, qui reste combiné avec la potasse.

La composition du corps neutre est........	$C^{32} H^{34} O^{2}$
L'acide à l'état libre se compose de........	$C^{32} H^{32} O^{4}$
	$C^{64} H^{66} O^{6}$
Retranchons de leur somme la composition de la *cétine*........................	$C^{64} H^{64} O^{4}$
On aura pour différence, les éléments de deux molécules d'eau..................	$H^{2} O^{2}$

La saponification de la cétine s'accomplit donc d'après les mêmes lois que celle de la margarine, de la stéarine, etc., etc. D'où nous pouvons conclure que la cétine est chimiquement constituée comme tous les corps gras.

L'acide qui provient de la cétine porte le nom d'*acide éthalique* $C^{32} H^{32} O^{4}$, mais on pourrait l'appeler acide *palmitique* (acide de l'huile de palme), parce qu'il en a la composition et toutes les propriétés.

D'après les recherches récentes de M. Heintz, la constitution de la cétine serait beaucoup plus compliquée qu'on ne le pense. Ce corps gras, en se saponifiant, ne donnerait pas seulement naissance à l'acide *palmitique*, ou *étalique*, mais encore aux acides, *margarique*, *cétinique*, *myristique*, *cocinique* : de sorte que la cétine serait formée par une série d'éthers gras, dont chaque terme se suivrait sans interruption. En effet, si par plus de simplicité on appelle *palméthal* le principe immédiat de la cétine d'où provient l'acide *palmitique*, et si on applique aux autres principes des noms semblablement construits, on aura 5 corps qui en s'assimilant les éléments de deux molécules d'eau donneront tous de l'éthal, et 5 termes consécutifs de la série des acides gras (voir la 24e leçon, page 121).

Principes immédiats de la cétine.			Produits de leur saponification.
Cocéthal.....	= $C^{58}H^{58}O^{4}$ + 2 HO =	$C^{26}H^{26}O^{4}$ = Acide cocinique.	$C^{32}H^{34}O^{2}$ = Éthal.
Myristéthal...	= $C^{60}H^{60}O^{4}$ + 2 HO =	$C^{28}H^{28}O^{4}$ = Acide myristique.	$C^{32}H^{34}O^{2}$ = Éthal.
Cététhal.....	= $C^{62}H^{62}O^{4}$ + 2 HO =	$C^{30}H^{30}O^{4}$ = Acide cétique.	$C^{32}H^{34}O^{2}$ = Éthal.
Palméthal....	= $C^{64}H^{64}O^{4}$ = 2 HO =	$C^{32}H^{32}O^{4}$ = Acide palmitique.	$C^{32}H^{34}O^{2}$ = Éthal.
Margéthal....	= $C^{66}H^{66}O^{4}$ = 2 HO	$C^{34}H^{34}O^{4}$ = Acide margarique.	$C^{32}H^{34}O^{2}$ = Éthal.
Anamirtal.. .	= $C^{68}H^{68}O^{4}$ + 2 HO	$C^{36}H^{36}O^{4}$ = Acide anamirtique.	$C^{32}H^{34}O^{2}$ = Éthal.

Le corps neutre qui, dans la *cétine*, joue le rôle de glycérine, est connu, avons-nous dit, sous le nom d'*éthal* ($C^{32}H^{34}O^{2}$). Il fond à + 48°, cristallise par le refroidissement en lames brillantes; il est insoluble dans l'eau, soluble en toute proportion dans l'alcool et l'éther, et peut être distillé sans altération. On l'appelle aussi *alcool éthalique*, car il présente plusieurs réactions qui le rendent comparable à l'alcool. En effet, avec l'éthal et l'acide sulfurique, on peut préparer l'*acide sulfoéthalique* ($C^{32}H^{33}O,SO^{3},HO,SO^{3}$), qui correspond à l'acide sulfovinique : avec le perchlorure de phosphore, il produit un corps huileux ($C^{32}H^{33}Cl$), homologue de l'éther chlorhydrique. Lorsqu'on chauffe à + 220° un mélange d'éthal et de chaux potassée, on obtient l'acide éthalique, comme on obtiendrait l'acide acétique si l'on soumettait l'alcool au même traitement. Enfin, si l'on distille de l'éthal avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient le *cétène* ($C^{32}H^{32}$), qui est au corps dont il dérive ce que le gaz oléifiant est à l'alcool.

Les deux séries inscrites au tableau suivant feront encore mieux ressortir l'analogie qui existe entre l'*alcool* et l'*éthal*.

Série alcoolique.		Série éthalique.	
Gaz oléifiant..	$C^{4}H^{4}$	Cétène	$C^{32}H^{32}$
Éther chlorhydrique.....	$C^{4}H^{5}Cl$	Chlorhydrate de cétène..	$C^{32}H^{33}Cl$
Alcool.......	$C^{4}H^{6}O^{2}$	Éthal	$C^{32}H^{34}O^{2}$
Acide acétique	$C^{4}H^{4}O^{4}$	Acide éthaliq.	$C^{32}H^{32}O^{4}$
Acide sulfovinique......	$C^{4}H^{5}O,SO^{3},HO,SO^{3}$	Acide sulfoéthalique..	$C^{32}H^{33}O,SO^{3},HO,SO^{3}$
Éther éthalique.......	$C^{4}H^{5}O,C^{32}H^{31}O^{3}$	Cétine.......	$C^{32}H^{33}O,C^{32}H^{31}O^{3}$

Le *blanc de baleine*, dont l'importation annuelle monte environ à 150,000 kilogrammes, est presque exclusivement employé à la fabrication des bougies dites de *spermaceti*. La confection de ces

bougies exige des matières premières très-choisies, parce que les moindres impuretés deviendraient visibles au milieu d'une masse transparente.

Si l'on employait le blanc de baleine seul, on obtiendrait des bougies à texture lamelleuse et très-cassante; on évite ce défaut en y ajoutant 3 p. 0/0 de cire la plus blanche.

Ces bougies se font par moulage : la matière doit être assez chaude pour que les parties qui se sont solidifiées sur les parois des moules, lors de la coulée, se liquéfient de nouveau. L'expérience a prouvé que la température de + 60° est suffisante.

Le blanc de baleine éprouve, par le refroidissement, un retrait considérable; il en résulte, autour de la mèche, un vide qui s'étend quelquefois jusqu'à la moitié de la bougie : on comble ce vide, en y coulant de nouvelle matière.

On polit les bougies de spermaceti en les roulant entre les mains. Pour les avoir colorées, on introduit dans le blanc de baleine fondu une très-faible quantité de matières colorantes broyées à l'huile. Les matières les plus convenables à employer sont : le *carmin*, pour le rouge; le *chromate de plomb*, pour le jaune; le *bleu de Prusse*, pour le bleu. La proportion minime de ces substances, qu'il suffit d'ajouter à la bougie, pour lui donner une teinte agréable à l'œil, n'a aucune influence sur la couleur et l'éclat de la lumière.

On comprend, sous le nom générique de *cire*, des substances qui ont plusieurs propriétés des corps gras, telles que la fixité, l'insolubilité dans l'eau, la solubilité dans les menstrues très-hydrogénés, la fusibilité et le toucher gras. Quelques-unes d'entre elles sont saponifiables : elles proviennent, pour la plupart, de la nature végétale; quelques-unes, en bien petit nombre, sont élaborées par certains insectes.

Voici les principales cires connues, leur composition centésimale et leur point de fusion. Nous n'étudierons que la cire d'abeille, cire qui nous intéresse plus que toutes les autres, et nous ne dirons que quelques mots sur la cire de Chine et du Japon.

TABLEAU DES CIRES.

Noms.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Point de fusion.	Provenance.
	ÉLÉMENTS.				
Cire commune.....	80,35	13,35	6,30	+ 66	des abeilles.
Cire de Chine......	80,66	13,30	6,04	+ 83	d'un hyménoptère.
Cire du Japon......	73,95	11,97	14,08	+ 42	?
Cire de Myrica.....	74,23	12,07	13,70	+ 47,5	Des fruits de plusieurs espèces de *myrica*.
Cire d'Ocuba......	73,99	11,35	14,66	+ 36,5	de la *myristica sebifera*.
Cire de Bicuyba....	74,38	11,11	14,51	+ 35	de la *myristica bicuyba*. [1]
Cire de Carnauba...	80,33	13,07	6,60	+ 85	du *carnauba* palmier du Brésil.
Cire de palmier....	80,48	13,30	5,97	?	du *céroxylon andicola*. [2]
Cérosie............	83,64	12,27	4,09	+ 80	de la canne à sucre.
Cire des Andaquies.	?	?	?	+ 77	d'un mélipone d'Amérique.

La cire forme les cloisons des alvéoles hexagonaux dans lesquels les abeilles déposent leur miel. Dès qu'elle a été séparée de cette dernière substance, on la fond dans l'eau, et on la lave. C'est alors de la cire jaune : pour la blanchir, on l'expose en lames minces sur le pré : l'humidité et la lumière vive, semblent brûler ses principes colorants et aromatiques, car après le blanchiment elle renferme un peu moins de carbone et n'a plus aucune odeur.

La cire est très-cassante à 0°, se ramollit à + 30°, et fond vers + 66°. Soumise à la distillation, elle donne des carbures d'hydrogène, gazeux, liquides et solides, dont plusieurs sont isomères avec l'hydrogène bicarboné : elle produit en outre de l'acide margarique, et de la paraffine.

Par l'alcool bouillant, on peut séparer la cire en trois matières bien distinctes : la *cérine* que l'alcool abandonne par le refroidissement ; la *céroléine* que l'alcool retient même à froid ; la *myricine* qui est presque insoluble dans l'alcool.

La *myricine* fond à + 72° : elle est un peu soluble dans l'éther, et très-peu dans l'alcool. M. Brodie est parvenu à la saponifier, en la chauffant, pendant longtemps, avec une dissolution concentrée de potasse caustique. Il a obtenu d'une part de l'acide palmitique (éthalique) $C^{32}H^{32}O^4$, et d'autre part, un corps neutre, la *mélissine*, dont la composition est $C^{60}H^{60}O^2$ et auquel il trouve les propriétés fondamentales des alcools.

Comme la composition de la myricine est $C^{92}H^{92}O^4$, on voit

1 et 2. Ces deux cires sont probablement une seule et même espèce.

que cette substance se comporte, sous l'action des alcalis, comme une matière grasse ordinaire, et qu'elle peut, par conséquent, être considérée comme un éther. En effet :



$$C^{92}H^{92}O^{4} + 2\,HO = C^{60}H^{62}O^{2} + C^{32}H^{32}O^{4}$$

Myricine. Eau. Mélissine. Acide palmitique.

La stéarine, la margarine, l'oléine, un éther composé, etc., etc., ne se décomposent pas autrement.

La *cérine* est un acide que M. Brodie appelle acide cérotique, et dont la composition est représentée par la formule $C^{54}H^{54}O^{4}$. Cet acide fond à $+78°$: pur, il distille sans se décomposer, mais réuni avec les autres principes immédiats de la cire, il se décompose complétement. La cire blanche en contient à peu près 22 centièmes.

La *céroléine* est une substance molle fusible à $+29°$, soluble dans l'alcool froid, et douée de réaction acide. Il y en a à peine 5 centièmes dans la cire, et elle n'a pas encore été étudiée.

En résumé, la cire des abeilles se compose en grande partie, d'un corps gras proprement dit, et de deux acides, qui pourraient être le résultat de l'oxydation d'autres corps gras.

On a cru pendant longtemps, que les abeilles empruntaient la cire aux végétaux, mais il est bien prouvé aujourd'hui que la cire ordinaire est en partie le produit d'une élaboration animale. Des abeilles séquestrées, et nourries avec du miel, ont fourni à MM. Dumas et Milne-Edwards, beaucoup plus de cire que le miel n'en contenait. C'est, du reste, ce que Huber avait constaté depuis longtemps.

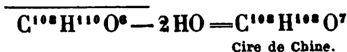
On altère souvent la pureté de la cire, en y ajoutant de la stéarine. D'après M. Lebel, on découvre la fraude, en fondant une partie de cire dans deux parties d'huile. On bat le cérat avec son poids d'eau pure, et on y ajoute quelques gouttes de sous-acétate de plomb ; s'il y a sophistication, le mélange acquiert une grande solidité, par suite de la formation du stéarate de plomb. Par ce procédé, on peut reconnaître $\frac{1}{30}$ de stéarine dans la cire.

La *cire de Chine*, remarquable par sa grande ressemblance avec le blanc de baleine, est aussi un produit animal. Traitée par la potasse fondue, elle se décompose en acide *cérotique* ($C^{54}H^{54}O^{4}$), et en un corps homologue de l'éthal, de la mélissine, de l'alcool, etc., etc., corps que M. Brodie appelle *cérotine* ($C^{54}H^{56}O^{2}$).

Si l'on réunit par la pensée la composition de ce nouvel alcool et celle de l'acide cérotique ; si on en retranche les éléments de deux

molécules d'eau, ce qui reste représentera précisément la composition de la *cire de Chine.*

Acide cérotique. . . . . . . = $C^{54} H^{54} O^{4}$
Cérotine ou alcool cérotique. = $C^{54} H^{56} O^{2}$



$$C^{108} H^{110} O^{6} - 2HO = C^{108} H^{108} O^{7}$$

Cire de Chine.

La cire de Chine a donc une constitution semblable à celle de la myricine; elle se saponifie comme tous les autres corps gras proprement dits.

Entre la composition de la cire de Chine et celle de la cérine (acide cérotique), il n'y a que deux molécules d'oxygène de différence : en oxydant par la pensée la première de ces deux substances, on aurait la seconde, c'est-à-dire un des principes immédiats de la cire des abeilles. C'est ce qui me faisait dire, que les principes acides de cette dernière cire pourraient bien dériver de l'oxydation de véritables corps gras.

De toutes les cires, celle *du Japon* est la seule qui, distillée, donne de l'*acroléine :* ce qui fait croire qu'elle renferme de la glycérine. M. Sthamer prétend qu'elle n'est autre que de la *palmitine*, c'est-à-dire, le principe solide de l'*huile de palme.*

Nous terminerons l'examen des corps gras, par un coup d'œil rapide sur une de leurs applications les plus anciennes et les plus importantes : *la fabrication des savons.*

Vous savez que les savons ne sont que des sels à acide gras; et comme les matières d'où proviennent ces acides, et qui servent directement à la saponification, sont des mélanges, il est évident que les savons doivent aussi être des mélanges. Ainsi, par exemple, l'huile d'olive étant formée de margarine et d'oléine, le savon qu'elle produit par l'action de la potasse, est formé de margarate et d'oléate de potasse.

Toutes les bases n'étant pas également aptes à saponifier les corps gras, il en résulte que certains savons peuvent être préparés par voie directe, tandis que d'autres ne peuvent être préparés que par double décomposition. Les alcalis, les terres alcalines, et les oxydes de plomb et de zinc peuvent servir à la saponification directe; les oxydes, de cuivre, de fer, de cobalt, de nickel, etc., etc., à la saponification indirecte. Si l'on mêle deux dissolutions, l'une d'un savon alcalin, l'autre d'un sel renfermant une de ces dernières bases, un double échange aura lieu, et il se formera un savon insoluble à base métallique. On peut donc admettre qu'il y a autant d'espèces de savons que de bases : mais comme il n'y a que

les savons alcalins qui soient solubles, et qui, par cela même, servent aux usages ordinaires de la vie, leur production exclusive est le but unique de l'*industrie des savons*.

La potasse forme en général des savons mous; tandis que les savons qui renferment de la soude sont durs. Les huiles siccatives, toutes choses égales d'ailleurs, donnent des savons moins fermes que les huiles non siccatives. D'un autre côté, les caractères spéciaux de chaque savon, se rattachant à ceux de la matière grasse avec laquelle le savon même a été préparé, on conçoit que chaque matière grasse produise des savons doués de caractères propres.

Ainsi, le suif qui est riche en stéarine, formera avec la soude un savon plus dur que celui qui est formé par l'huile d'olive la plus riche en oléine. D'où il résulte qu'en associant convenablement les différentes matières premières, on peut obtenir des savons qui rappellent une provenance à laquelle ils sont réellement étrangers. C'est ainsi que dans le midi de la France, on se sert principalement d'huile d'olive; dans le nord, on se sert presque toujours de suif : mais comme les savons préparés avec cette dernière substance sont trop durs, on les mitige en y faisant entrer de l'huile de graine. Cette huile étant siccative, amoindrit la dureté qui est due à l'emploi du suif.

Les opérations fondamentales de la fabrication du savon, sont l'*empâtage*, le *relargage*, la *coction*.

Lorsqu'on fait bouillir un mélange d'huile et de dissolution aqueuse de soude, il se forme d'abord une espèce d'émulsion dense, d'aspect homogène, où il n'y a qu'une petite quantité de savon. Voilà l'*empâtage :* dénomination assez bien choisie, parce qu'elle exprime l'état de *mélange intime*, qui précède la saponification complète.

La matière *empâtée* renferme une quantité d'eau trop grande, pour que les opérations ultérieures n'en soient pas entravées. On en élimine une bonne partie, par un moyen très-curieux, qui consiste à mettre cette espèce de pâte en contact avec de la lessive de soude tenant en dissolution une assez grande quantité de sel marin : après plusieurs heures, la pâte se crevasse, durcit, et le liquide augmente de volume.

Il arrive donc que le sel marin enlève à la pâte une grande partie de son eau. C'est en cela que consiste l'opération du *relargage*.

Nous allons voir que le sel marin joue encore un grand rôle pendant la *coction*.

Pour que la pâte *relargie* puisse être cuite, et devenir du savon, il faut non-seulement qu'elle éprouve l'action d'une certaine

température, mais aussi qu'elle trouve la quantité d'alcali qui lui est nécessaire pour sa complète saponification. A cet effet, on la suspend dans la lessive alcaline très-salée et bouillante : elle y trouve une température supérieure à + 100°, et l'alcali dont elle a besoin, tandis que la présence du sel marin l'empêche de prendre de l'eau. Quoique plongée dans un milieu aqueux, la pâte se saponifie sans s'y délayer. C'est, sans contredit, un des traits les plus piquants de cette industrie.

Après cet aperçu, je tâcherai de vous donner une idée sommaire de la marche pratique de la fabrication.

La *préparation des lessives caustiques* se fait dans des cuviers à double fond en bois ou en fonte. Après avoir éteint la chaux, et l'avoir amenée à l'état de masse pâteuse, on la mêle avec de la soude ou de la potasse du commerce : on introduit ensuite le tout sur le double fond du cuvier préalablement recouvert d'un lit de paille, puis on y verse de l'eau. Après quelques heures de repos, on fait, au moyen d'un robinet, écouler lentement la liqueur dans une cuve en bois, d'où on la retire à l'aide d'une pompe, pour la remettre sur la chaux. On réitère cette opération jusqu'à ce que l'alcali soit entièrement décarbonaté.

La *saponification* s'exécute dans des chaudières qui ont la forme d'un tronc de cône renversé, terminé par un fond hémisphérique à sa partie inférieure. Dans la chaudière, au quart remplie de lessive faible, on verse peu à peu l'huile, et l'on fait bouillir le mélange : on ajoute successivement de la lessive et de l'huile, mais avec assez de ménagement pour qu'on n'aperçoive jamais de la lessive au fond, ou de l'huile à la surface. Quand la totalité de l'huile est entrée dans la chaudière, on ajoute en plusieurs fois de la lessive forte, qui en dernier lieu doit être mélangée de sel marin. A ce moment, le savon vient nager à la surface : on laisse tomber le feu, et on retire la liqueur par un tuyau (*épine*) placé au fond de la chaudière. On ajoute alors de la nouvelle lessive caustique et concentrée; on rallume le feu, et l'on fait bouillir jusqu'à ce que la lessive ait acquis une densité de 1.15 à 1,20. Dans quelques cas, cette dernière opération est faite avec de la lessive salée : cela dépend de la qualité de l'empâtage et de la nature du savon.

En cet état, le savon est noir [1], et ne contient plus que 16 p. 0/0 d'eau. On le traite différemment, selon qu'on le veut *blanc* ou

1. Il doit cette teinte à un savon d'alumine et de fer, qui se colore par l'action qu'exerce sur lui le sulfure de sodium des lessives. Je rappellerai que les soudes du commerce provenant des cendres, renferment toujours des sulfures alcalins.

marbré. Dans le premier cas, on le délaie à une douce chaleur, dans des lessives faibles, et on laisse reposer, pour que les matières colorantes se déposent. Une fois la masse refroidie, on enlève le savon qui surnage, on le coule dans des moules (*mises*), et après qu'il s'est pris en masse, on le divise en prismes de dimension convenable. Dans le second cas, on ajoute la quantité d'eau qui doit être nécessaire pour que les matières colorantes (savon d'alumine et de fer, sulfure de fer) se séparent en veines bleues, et donnent ainsi à la masse l'aspect marbré. Aussitôt que l'eau s'est incorporée, on coule le savon dans les *mises*.

Le *savon marbré* renferme environ 30 p. 0/0 d'eau, il est plus dur que le *savon blanc*, mais il est moins pur ; cependant il est préféré au savon blanc, parce que ce dernier renferme ordinairement presque la moitié de son poids d'eau.

Les savons de suif, d'huile de palme, d'amandes douces, de noix de coco, de sésame, etc., etc. se préparent d'une façon analogue.

Les *savons mous*, dits *savons noirs* ou *savons verts*, sont fabriqués avec les huiles les moins chères, telles que celles des graines, et ils sont toujours à base de potasse. L'*empâtage* et la *coction* se font comme pour les savons à base de soude, en employant des lessives de plus en plus fortes, au fur et à mesure que la saponification avance. Lorsque celle-ci est terminée, et que le savon est devenu transparent, on l'amène à une consistance convenable au moyen de l'évaporation, puis on le coule dans des tonneaux.

Dans la préparation des *savons mous*, il n'y a donc que deux phases : l'*empâtage* et la *coction*.

On fait aussi un savon qui se distingue par sa transparence, et qui nous venait autrefois d'Angleterre. Aujourd'hui sa fabrication s'est tellement perfectionnée chez nous, qu'on en exporte tous les ans des quantités considérables. On le prépare en fondant à chaud une partie de savon de suif râclé, et bien sec, dans son poids d'alcool. La dissolution refroidie, et rendue limpide par le repos, est versée dans des moules. Le savon ne devient transparent qu'après 3 à 4 semaines.

Une autre espèce de savon eut dans le temps une grande vogue : je veux parler du *savon à la neige*. On le prépare en ajoutant à la pâte $\frac{1}{7}$ à $\frac{1}{8}$ de son volume d'eau, et en agitant le mélange jusqu'à ce que la masse ait doublé de volume.

Enfin, on fabrique un savon dans lequel entre de la *résine*. Ce savon étant très-soluble, est propre à certains usages particuliers, et sa consommation est très-considérable. On le prépare en ajoutant

à la pâte de savon de suif 50 à 60 p. 0/0 de belle résine en menus fragments. Lorsqu'il est bien fabriqué, il possède la couleur de la cire jaune, et les bords de ses pains sont transparents. Il doit se dissoudre facilement dans l'eau, et produire beaucoup de mousse.

Maintenant que nous avons vu les traits principaux de l'histoire des corps gras, nous ferons un retour à notre point de départ, c'est-à-dire à la graine. Nous avons trouvé dans cet appareil, vous vous en souvenez, des matières *protéiques*, *amylacées* et *grasses*. Supposons que, sous l'influence de la germination, ces matières aient contribué au développement de la nouvelle plante, et que celle-ci élabore, assimile, excrète; en un mot, supposons qu'elle exerce déjà toutes les fonctions de l'être vivant. Par cela seul qu'elle exercera des fonctions multiples, elle produira des principes immédiats multiples. Parmi ces derniers, il y en aura qui seront destinés à entretenir la vie, et à augmenter la masse du végétal; d'autres seront des produits de métamorphose destinés à être rejetés; ou bien, s'ils continuent à faire partie de la plante, ils ne participeront pas essentiellement à ses fonctions vitales. Les principes immédiats qui appartiennent à cette dernière catégorie, étant nombreux, nous les diviserons en 6 groupes.

1er groupe. Les *gommes*.
2e — Les *essences*.
3e — Les *résines*.
4e — Les *matières colorantes*.
5e — Les *acides*.
6e — Les *alcaloïdes*.

Quant aux principes immédiats qui constituent la majeure partie de la plante, ou qui contribuent à son développement, ils se réduisent, selon nous, à deux : la *pectine* et la *cellulose*. La marche que nous allons suivre nous a semblé toute tracée par la nature. Examinons d'abord ce qui est essentiel à la plante, nous verrons ensuite ce qui lui est accessoire.

Nous commencerons la leçon prochaine par l'étude du *principe pectique*.

XXVIe LEÇON.

PRINCIPE PECTIQUE. — CELLULOSE. — LIGNEUX.

SOMMAIRE. — *Principe pectique.* — *Pectose.* — *Pectine ;* son origine dans les fruits mûrs ; sa préparation, ses propriétés, et ses métamorphoses. — *Parapectine.* — *Métapectine.* — *Acide pectosique.* — *Pectase ;* sa présence où l'on trouve de la pectose. — *Fermentation pectique.* — Préparation, propriétés, et métamorphoses de l'*acide pectique.* — *Acide parapectique.* — *Acide métapectique.* — *Cellulose ;* sa préparation, et ses propriétés. — On en trouve dans le règne animal. — Fabrication du *papier*, et du *coton-poudre.* — *Ligneux*, ou *matière incrustante.* — *Bois.* — Causes principales de l'altération du bois sous l'influence de l'air. — Nature de cette altération. — *Bois charbonneux*, et *acide humique.* — Conservation du bois. — Action de la chaleur sur le bois. — Fabrication du *charbon*, et de l'*acide pyroligneux.*

Messieurs,

Partout où un organe doit se former, on trouve réunis deux principes ; le principe *protéique* et le principe *pectique.* Si nous n'avons pas encore rencontré ce dernier dans la graine, c'est qu'il s'était transformé pour compléter l'appareil. L'un et l'autre peuvent être considérés comme les matières rudimentaires d'où sortent les tissus végétaux. A mesure que ceux-ci s'incrustent de substances inorganiques, ils se durcissent, et leur nature primitive étant modifiée, ils se transforment en ce qu'on appelle le *ligneux.*

La facilité avec laquelle le principe pectique se métamorphose, fait que l'on connaît plusieurs substances pectiques qui, tout en ayant une origine commune, portent néanmoins des noms différents. Plusieurs d'entre elles sont artificielles, d'autres sont le résultat de phénomènes qui s'accomplissent dans l'organisme. Les voici toutes réunies en une série.

SÉRIE PECTIQUE.

Pectose....................		
Pectine....................	$C^{64}H^{48}O^{64}$	
Parapectine	$C^{64}H^{48}O^{64}$	
Métapectine	$C^{64}H^{48}O^{64}$	
Acide pectosique...........	$C^{32}H^{23}O^{31}$	ou $C^{32}H^{21}O^{29}, 2HO$
Acide pectique.............	$C^{32}H^{23}O^{30}$	ou $C^{32}H^{21}O^{28}, 2HO$
Acide parapectique.........	$C^{24}H^{17}O^{23}$	ou $C^{24}H^{15}O^{21}, 2HO$
Acide métapectique.........	$C^{8}H^{7}O^{9}$	ou $C^{8}H^{5}O^{7}, 2HO$

Pour saisir facilement la filiation des différents termes de la série pectique, supposons la pulpe d'un fruit vert, exprimée et lavée avec soin pour qu'elle soit privée de tous les acides solubles. Le marc bouilli avec de l'eau n'abandonnera à ce liquide rien d'appréciable; mais si on ajoute à l'eau une faible quantité d'un acide ou bien encore un peu de jus exprimé, alors on trouvera, d'une part, que l'eau s'enrichit d'une matière appelée *pectine*, et que, d'autre part, le marc ne se composera plus que de matière ligneuse.

Il existe donc dans les fruits verts une substance insoluble qui est associée à la partie ligneuse et que nous pouvons rendre soluble sous l'influence de l'action simultanée des acides et de la chaleur. Cette substance insoluble s'appelle *pectose*.

Comme on trouve de la *pectine* dans les fruits mûrs, il est évident qu'elle se forme par suite de l'action que les acides propres au fruit, exercent sur la *pectose*.

Pour préparer la pectine, on exprime à froid la pulpe de poires très-mûres, on en filtre le jus dont on précipite la chaux et l'albumine au moyen de l'acide oxalique et du tanin. La liqueur étant ensuite traitée par l'alcool, la pectine se précipite sous forme de longs filaments gélatineux. Pour la purifier, il faut la redissoudre dans l'eau froide, la précipiter de nouveau par l'alcool, et répéter la même opération autant de fois qu'il sera nécessaire pour qu'elle ne contienne plus la moindre trace de glucose ou d'acides organiques.

La pectine est une substance blanche, soluble dans l'eau, incristallisable: l'alcool la précipite sous forme de gelée ou de longs filaments, suivant que sa dissolution aqueuse est étendue ou concentrée. Elle est absolument neutre aux réactifs colorés; elle n'est point précipitée par l'acétate neutre de plomb, mais seulement par le sous-acétate. Sa formule est $C^{64} H^{48} O^{64}$.

Par suite d'une longue ébullition, la pectine devient précipitable par l'acétate de plomb neutre : on l'appelle alors *parapectine*. Par l'action simultanée de la chaleur et des acides étendus, elle acquiert la propriété de rougir légèrement la teinture de tournesol et de précipiter par le chlorure de barium. Elle porte alors le nom de *métapectine*. Enfin, les dissolutions alcalines étendues et la *pectase* transforment la pectine en acide *pectosique*.

La *pectase* est une de ces substances mytérieuses que l'on appelle *ferment* et que l'on trouve partout où il y a de la *pectose*.

Les vues de la nature sont manifestes. Où l'on trouve de la *pectose*, on trouve aussi des acides et un ferment. Les premiers agissent pour former la pectine, le second pour transformer la pectine en acide pectosique ou gelée végétale.

Vous avez sans doute remarqué que le jus de fruits mûrs ou de certaines racines, comme les carottes, abandonné à lui-même, devient gélatineux. Ce phénomène est un effet de fermentation. Dans ces parties végétales se trouvent à la fois de la pectine et de la pectase : chacune de ces substances est renfermée dans des réceptacles spéciaux qui, se déchirant par l'expression du jus, laissent échapper leur contenu : dès lors, les deux substances se trouvant en contact l'une avec l'autre, leur action réciproque commence, et la fermentation s'accomplit. On désigne ce phénomène sous le nom de fermentation *pectique* ou *pectosique*.

L'acide *pectosique* est gélatineux, presque insoluble dans l'eau froide et soluble dans l'eau bouillante. La dissolution faite à chaud se prend en gelée par le refroidissement. Sa formule est $C^{32} H^{23} O^{31}$, ou mieux $C^{32} H^{21} O^{29}$, 2HO. Cet acide est donc *biatomique*. Les *pectosates* sont gélatineux et incristallisables.

Lorsque l'action des alcalis ou de la pectase sur la pectine se prolonge au delà de certaines limites, l'acide pectosique, qui s'est formé d'abord, passe à l'état d'acide pectique $C^{32} H^{22} O^{30}$, ou $C^{32} H^{20} O^{28}$, 2 HO. Cet acide diffère de celui dont il dérive, parce qu'il renferme un équivalent d'eau de moins et parce qu'il est presque insoluble dans l'eau bouillante. Du reste, lui aussi est biatomique et possède l'aspect gélatineux. On peut dire que les corps qu'on appelle *gelées végétales* se composent principalement de ces deux acides.

On prépare ordinairement l'acide *pectique* en faisant bouillir la pulpe des carottes ou des navets avec une faible dissolution de carbonate de soude : la liqueur filtrée, étant mêlée avec une dissolution de chlorure de calcium, donne lieu à un dépôt gélatineux de *pectate de chaux* insoluble : ce sel, bien lavé, puis décomposé par un peu d'acide hydrochlorique, laisse libre l'*acide pectique*.

Soumis à l'action prolongée de l'eau bouillante, l'acide pectique devient soluble, parce qu'il passe à l'état d'acide *parapectique* $C^{24} H^{17} O^{23}$ ou $C^{24} H^{15} O^{21}$, 2 HO. Les *pectates* subissent la même transformation et deviennent des *parapectates*.

L'*acide parapectique* est incristallisable : il a une réaction franchement acide, et il ne forme de sels solubles qu'avec des alcalis.

Enfin, toutes les matières *pectiques*, dont nous venons de parler, peuvent se transformer en acide métapectique $C^{8} H^{7} O^{9}$ ou $C^{8} H^{5} O^{7}$, 2 HO, qui est le dernier terme de la série. En effet, une dissolution de pectine, abandonnée à elle-même pendant plusieurs jours ou soumise à l'action de l'acide chlorhydrique pendant quelques minutes, perd toutes ses propriétés et acquiert celles de

l'acide *métapectique :* elle subit la même métamorphose lorsqu'elle est mise en contact avec un excès de potasse ou de soude.

Il est probable qu'avant de devenir de l'acide métapectique, la pectine passe par tous les autres termes intermédiaires, car ceux-ci, exposés à leur tour à l'action de l'eau, de la chaleur, des acides ou des alcalis, se transforment en acide *métapectique*.

Ce dernier acide est incristallisable : les métapectates sont tous solubles.

La facile transformation des substances pectiques et quelques-unes de leurs réactions pourraient occasionner des méprises. Ainsi l'acide pectique, traité par l'acide azotique, donne de l'*acide mucique;* ce qui pourrait le faire confondre avec la gomme ou le sucre de lait Les acides parapectique et métapectique décomposent le tartrate de potasse et de cuivre (réactif de Frommherz) à la manière du glucose. Mais en revanche ils n'exercent aucune action sur la lumière polarisée.

Si l'on ne se tenait sur ses gardes, il pourrait donc arriver que, dans certains cas, on confondît les matières pectiques avec les gommes et les sucres.

D'après ce que nous avons vu, nous concevons sans peine certains phénomènes qui accompagnent la maturation des fruits et la formation des gelées végétales.

Un fruit vert ne contient que de la *pectose :* à mesure que la maturation avance, le fruit perd peu à peu sa dureté, les cellules se distendent, prennent une demi-transparence et ne contiennent plus que de la *pectine*, c'est-à-dire le produit de l'action des acides végétaux sur la *pectose*.

On sait que le suc de certains fruits se transforme spontanément en gelée : dès qu'il a subi ce changement, il ne contient plus de *pectine*, mais bien des acides *pectosique* et *pectique*. Cela est dû à l'action que la *pectase* exerce sur la *pectine :* c'est le résultat d'une véritable fermentation. En effet, un suc qui est propre à se convertir en gelée ne subit plus cette transformation dès qu'on le chauffe brusquement. C'est que la chaleur trop vive coagule le ferment (pectase) et le rend inactif : dès lors, la gelée ne peut plus se produire, car les acides pectique et pectosique ne peuvent plus se former. D'un autre côté, sans chauffer brusquement ce même suc, si on le fait bouillir pendant longtemps, il ne donne pas non plus de gelée, parce que tous ses principes pectiques, ayant subi l'action prolongée de la chaleur, sont passés à l'état d'acides parapectique et métapectique.

La plus grande partie de ces faits ont été découverts et exami-

nés par M. Frémy (voir les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome 24, page 5).

Laissons aux physiologistes le soin de dire comment le principe pectique se convertit en cellules, et bornons-nous à examiner les cellules toutes faites.

Ce que l'on appelle *cellulose* n'est que l'assemblage d'un grand nombre de cellules tantôt sphéroïdales, tantôt cylindroïdes : les premières forment le *tissu cellulaire*, les secondes le *tissu vasculaire*.

La trame du tissu solide de tous les végétaux est formée de cellulose, dont les propriétés physiques varient suivant la nature des organes et même suivant la nature des plantes. Ainsi, les parois des cellules du *lichen d'Islande* sont si lâchement agrégées, que l'eau bouillante les gonfle et les résout en un liquide gélatineux. Le tissu de quelques *champignons* et celui des feuilles de quelques *auranticées* se laissent pénétrer par l'iode en prenant une couleur bleue, comme l'iodure d'amidon, tandis que les cellules du périsperme du *dattier*, non-seulement résistent à l'eau bouillante et à l'iode, mais encore elles présentent une dureté telle qu'il est difficile de les entamer par le couteau.

Les différences physiques qu'on remarque dans le système cellulaire des plantes ne proviennent pas seulement de l'état d'agrégation propre aux parois des cellules, mais aussi des matières contenues dans les cellules elles-mêmes, dont les parois sont quelquefois incrustées. Les cellules des pommes de terre et d'autres racines tuberculeuses contiennent des petits globules ovoïdes (matière amylacée) : celles des jeunes organes renferment un liquide visqueux : celles de certaines graines renferment des matières grasses, tandis que les cellules du bois sont recouvertes et même remplies d'une substance dure et cassante.

En sorte que l'on doit considérer dans le tissu cellulaire la cellule proprement dite et la matière qu'elle renferme ou qui l'incruste. La *cellulose* des chimistes est la cellule débarrassée de tout ce qui lui est étranger. Pour l'avoir à cet état de pureté, on opère sur les matières végétales qui sont formées de cellulose presque pure : tels sont le *coton*, le *papier*, le *vieux linge*. On soumet ces matières à des lavages successifs avec une dissolution chaude de potasse ou de soude caustiques; ensuite on les lave à froid, et alternativement avec de l'acide chlorhydrique étendu et avec de l'ammoniaque; enfin, on les traite par de l'alcool et par de l'éther.

La cellulose est blanche, diaphane, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les essences et les huiles. Sa composition est repré-

sentée par $C^{12} H^{10} O^{10}$. Cette formule est arbitraire, car on ne connaît pas l'équivalent chimique de la cellulose.

Les solutions alcalines faibles et les acides étendus sont sans action sur la cellulose fortement agrégée. Les acides sulfurique et phosphorique concentrés la transforment en *matière amylacée* [1], puis en *dextrine*, enfin en *glucose*. D'après M. Barreswil, une dissolution concentrée et bouillante de chlorure de zinc et les dissolutions alcalines en font autant. L'expérience réussit très-bien sur le papier à filtrer que l'on appelle *papier Berzelius*.

L'acide azotique concentré forme avec la cellulose un produit insoluble dans l'eau et explosible, qui rappelle la *xyloïdine* obtenue avec l'amidon. La cellulose, lorsqu'elle est plongée dans de l'eau saturée de chlore ou d'hypochlorite de chaux, subit une véritable combustion ; ses éléments se transforment en eau et en acide carbonique : ce qui prouve combien il est important de prendre des précautions dans le blanchiment par le chlore.

On a cru pendant longtemps les tissus de cellulose exclusivement propres à l'économie végétale, mais MM. Schmidt, Lowig et Koeliker ont trouvé que l'enveloppe des Tuniciers est formée de fibres très-souples, dont la composition, la texture et les propriétés sont les mêmes que celles de la cellulose [2].

Nous avons dit que le vieux linge, le coton, le papier ne sont que de la cellulose presque pure. L'histoire technique de cette substance se rattache donc à deux fabrications, dont je crois utile

1. M. Payen a montré que lorsqu'on touche successivement de la cellulose avec de la teinture d'iode et de l'acide sulfurique, il se manifeste une coloration bleue. Il a expliqué le fait, en disant que l'acide sulfurique désagrége la cellulose, et que cette substance une fois désagrégée, acquiert les propriétés du principe amylacé. Cependant, si après avoir touché la cellulose avec de l'acide sulfurique on la lave à grande eau, la teinture d'iode ne la fait plus bleuir. On voit donc que la *désagrégation du tissu* n'est pas la cause unique du phénomène. Quoi qu'il en soit, la réaction observée par M. Payen est une donnée précieuse pour l'étude microscopique des végétaux, puisqu'elle peut servir à empêcher qu'on ne confonde le tissu cellulaire avec certaines membranes azotées, qui en pareilles circonstances ne font que jaunir.

2. A ces fibres se trouvent interposées des matières azotées qu'on enlève au moyen d'une dissolution alcaline. Ce dernier réactif peut servir à reconnaître si dans un tissu donné, se trouvent mêlés des fils de nature animale avec des fils de nature végétale. Ainsi, par exemple, pour reconnaître les proportions des fils de lin, de chanvre ou de coton intercalés dans la chaîne, ou dans la trame d'un tissu de laine ou de soie, on comptera, en s'aidant d'une loupe, le nombre des fils de chaîne et de trame qui se trouvent dans un carré de 5 millimètres : ensuite on fera bouillir ce carré dans une solution contenant 10 p. % de soude, ou de potasse caustiques. Si le tissu est en laine, ou en soie, sa dissolution sera complète; si une partie des fils de la trame et de la chaîne est en lin, chanvre, ou coton, ces fils résisteront seuls : il suffira de les compter encore pour en apprécier le nombre.

Suivant M. Maumnée, le bichlorure d'étain donne un moyen sûr de reconnaître dans les tissus blancs ou peu colorés, le mélange de coton ou de lin avec la laine ou

de vous entretenir quelque peu. L'une est celle du *papier*, l'autre celle du *coton-poudre*.

Les chiffons ou les substances filamenteuses végétales, mises hors d'usage, sont les matières premières avec lesquelles on fabrique le papier. Tant que les tissus conservent quelque chose de l'arrangement que leur a donné la filature, ils ne peuvent servir, car les fibrilles du papier doivent être dirigées en tous sens et enchevêtrées. En outre, il faut que le papier soit imperméable, pour qu'il puisse recevoir l'écriture, autrement l'encre serait absorbée et les caractères illisibles.

Les deux principales phases de cette fabrication sont donc la préparation de la matière première, et la conversion de celle-ci en un tissu imperméable.

Les chiffons, convenablement triés, sont soumis successivement au *lessivage* et à l'*effilochage*. On humecte d'abord les chiffons

la soie; les premiers fils, sous l'influence du bichlorure et de la chaleur, deviennent entièrement noirs, tandis que les autres conservent leur couleur.

On distingue les fils de soie des fils de laine au moyen du *plombate de soude* dissous *. Les fils de laine qui contiennent normalement du soufre noircissent lorsqu'on les fait digérer dans le réactif · les fils de soie conservent leur couleur.

D'après M. Bottger, on reconnait si dans un tissu, il y a tout à la fois des fils de coton et des fils de chanvre ou de lin, en faisant bouillir pendant deux minutes, un pouce carré de ce tissu dans une dissolution de parties égales de potasse, et d'eau : si après l'avoir pressé dans des feuilles de papier buvard, on trouve que tous les fils sont devenus jaunes, c'est une preuve qu'il n'est formé que de chanvre ou de lin : si l'on y remarque des fils blancs, c'est une preuve qu'il y a du coton.

M. Vincent est parvenu à distinguer les filasses, fils et tissus de chanvre et de lin, des produits analogues provenant du *phormium tenax*. Il plonge pendant un instant dans de l'acide azotique à 36° contenant de l'acide hypoazotique, les fils ou les tissus bien blanchis. Une coloration rouge se manifeste aussitôt sur les fils du *phormium*, tandis qu'une coloration insensible, ou très-légère, a lieu sur les fils de lin et chanvre. Cette réaction indique, il est vrai, la présence du *phormium tenax*, mais elle n'est pas exclusive : car les fibres ligneuses et corticales de plusieurs espèces de *cocotiers*, de *padanus*, de *cordyline*, d'*agave*, de *cissus*, etc., etc., la *mauritia flexuosa*, le *phellandrium aquaticum*, le *raphanus sativus*, l'*abaca de Manille*, deux *pastras* du Brésil, etc., se comportent à peu près comme le *phormium tenax*.

Le même observateur propose aussi, pour découvrir le phormium, le procédé suivant, qui est spécialement applicable aux toiles pour la marine. On plonge le tissu dans une solution saturée de chlore; après une minute d'immersion, on le retire pour le placer sur une plaque de porcelaine, et pour l'arroser avec un léger excès d'ammoniaque. Les fils de *phormium* se colorent en rouge vif, deviennent sombres, et brunissent en une minute. Les chanvres de France rouis à l'eau courante, et ceux d'Italie acquièrent une teinte orangée qui se fonce en une minute, sans atteindre la nuance ni l'intensité de couleur du *phormium*. Les chanvres de France rouis dans l'eau stagnante prennent des teintes plus foncées que les précédents. Les fils de lin se colorent moins que ceux de chanvre.

* On prépare le plombate de soude, en faisant bouillir du massicot avec une dissolution de soude caustique. Après quelques minutes d'ébullition, on bouche le matras, on laisse se poser, puis on décante.

à l'eau tiède, on les met en tas, puis on les place dans un cuvier à double fond percé de trous, et dont vous voyez ici une esquisse (fig. 97).

Ce cuvier ou *appareil à lessive* fonctionne par circulation continue ou intermittente. La vapeur qui arrive par M chauffe la lessive qui est entre les deux fonds *o*, et la pousse dans le tube ver-

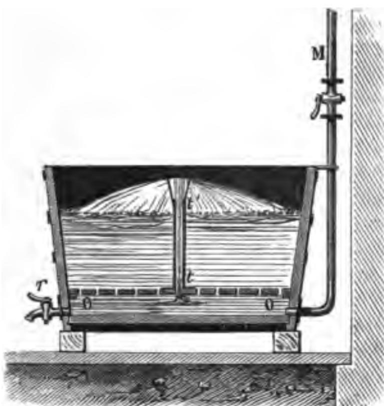


Fig. 97.

tical *t t'*, d'où elle déborbe sur les chiffons et les traverse pour retourner en *o*. Comme la vapeur arrive par intermittences, le lessivage des chiffons est intermittent à son tour.

Lorsque le lessivage (qui dure 4 à 6 heures) est terminé, on soutire la liqueur alcaline par le robinet *r*, on la remplace par de l'eau, puis on opère le rinçage de la même manière.

Les chiffons lessivés et rincés sont soumis à l'*effilochage*. L'objet de cette opération est de diviser les chiffons de manière à les réduire en fibrilles comme de la charpie, en les brisant le moins possible. On parvient à ce résultat au moyen d'un cylindre armé de lames qui agissent sur les chiffons immergés dans l'eau et les réduisent en pâte. La réussite de l'opération dépend de la limpidité de l'eau, du temps que l'on consacre au lavage et à la trituration, de l'état des lames tranchantes et des soins de l'ouvrier. Lorsque l'eau est trouble, on n'obtient qu'une pâte terne, difficile à blanchir, à colorer et à encoller. Les tranchants en acier ne conviennent qu'aux chiffons durs; les tranchants doux et usés ne conviennent qu'aux chiffons tendres [1].

1. Le cylindre armé de lames *pulvérise* le chiffon, c'est ce qui fait qu'on ne fa-

A l'*effilochage* succède le *blanchiment*, que l'on peut effectuer autant par l'*hypochlorite de chaux* que par le *chlore gazeux*. Cependant, cette dernière méthode n'est pratiquée que lorsque les chiffons sont difficiles à blanchir, ou lorsqu'on veut profiter de l'action du chlore pour désagréger sensiblement leur texture et diminuer ainsi la dépense de force mécanique.

Le mode de blanchiment le plus usuel est celui où l'on emploie l'hypochlorite de chaux (chlorure de chaux) : il se pratique généralement dans des bassins en maçonnerie doublés de carreaux en faïence dure où se meut un agitateur qui, renouvelant sans cesse les surfaces, rend le blanchiment plus rapide. L'opération dure de 24 à 48 heures; elle serait encore plus longue si, de temps en temps, on ne versait dans le bassin de faibles quantités d'acide muriatique, afin de rendre libre l'acide hypochloreux et de donner au bain beaucoup plus d'énergie.

L'emploi du chlore pour le blanchiment du papier, est une innovation qui a ses grands inconvénients, dont le principal est de compromettre la durée du papier lui-même.

Après le *blanchiment* vient l'*affinage :* opération que l'on peut considérer comme le complément de l'*effilochage*. En effet, les chiffons blanchis sont transportés de nouveau dans le cylindre : ils y trouvent les lames tranchantes disposées de telle sorte qu'elles opèrent sur les fibres végétales une séparation suffisante pour former une pâte susceptible d'être étendue en couches minces uniformes. La pâte, arrivée à cet état, est mise en feuilles, soit à la *main*, soit à la *mécanique* [1]. Dans ce dernier cas, on encolle la pâte elle-même; dans le premier cas, au contraire, on encolle le papier tout fait et séché.

L'encollage de la pâte se fait avec un savon résineux [2], de l'alun

brique plus de bon papier, quel que soit son prix; le *pillon* (ancien système) en faisait un véritable pâte qui donnait des papiers adhérents, que l'on avait peine à déchirer.

1. On appelle *papier à la main*, ou *à la forme*, celui qui est préparé en introduisant de la pâte dans un tamis en toile métallique, auquel on fait éprouver un mouvement oscillatoire parfaitement horizontal. Par ce mouvement, l'eau s'égoutte, la pâte s'étend d'une manière uniforme, et constitue une lame d'égale épaisseur, dont la forme rectangulaire est la même que celle du tamis.

On appelle *papier à la mécanique*, celui qui est fabriqué à l'aide d'une machine, qui reçoit la pâte par une de ses extrémités, et la rend par l'autre à l'état de papier, sous forme d'une toile, qu'on coupe ensuite par feuilles. On ne peut se faire une idée exacte de cette machine, qui est d'ailleurs très-compliquée, qu'en lisant sa description dans les ouvrages de technologie.

2. Voici comment on prépare le savon résineux. On introduit dans une chaudière, 150 kilogrammes de résine en poudre, avec une lessive obtenue au moyen de 75 kilogrammes de cristaux de soude, 375 kilogrammes d'eau, et 12,5 kilogr. de chaux. L'eau de lavage et le chauffage à la vapeur augmentent de 150 kilogrammes la pro-

et de la fécule. Les deux premières substances donnent lieu à une double décomposition ; il en résulte un savon résineux à base d'alumine qui, uniformément distribué dans la pâte, et par conséquent dans le papier, rend celui-ci imperméable. La fécule contribue à cette distribution uniforme, parce que, sous la double influence de l'alcali du savon et de la température élevée, elle se dilate et se gonfle ; dès lors elle divise le savon et le répand également dans la pâte.

Le papier à la main est encollé au moyen de la gélatine, ou colle forte, et de l'alun. L'emploi de ce sel a pour but de rendre la colle, sinon imputrescible, du moins plus résistante et moins soluble. Cette sorte d'encollage est une opération assez délicate, principalement pour ce qui a trait à la dessiccation du papier déjà encollé. La dessiccation doit être lente, sans cependant durer assez longtemps pour que la décomposition spontanée de la gélatine ait lieu. Dans ce cas, la colle deviendrait liquide et perdrait ses qualités adhésives. Si, d'un autre côté, la dessiccation était trop rapide, la colle resterait disséminée dans toute l'épaisseur du papier et l'imperméabilité ne serait pas alors suffisante. Si le séchage est convenable, l'humidité contenue dans la feuille de papier arrive successivement à la surface, entraînant la gélatine qui vient former une couche superficielle imperméable.

Le papier à la main n'étant encollé qu'à la surface, on conçoit pourquoi, lorsqu'on le gratte, il devient perméable et on ne peut plus y écrire. Le papier mécanique, au contraire, ne perd point quand on le gratte, son imperméabilité, parce que la colle y est également distribuée dans toute l'épaisseur.

Bien que la plus grande partie du papier soit fabriquée à la mécanique, néanmoins le papier à la main, lorsque son chiffon n'a pas été pulvérisé, est le seul qui présente de la solidité et partant des garanties de durée [1]. Effectivement, c'est avec lui que l'on

portion d'eau, et l'on obtient 750 kilogrammes de savon résineux, après 30 minutes d'ébullition. (*Précis de chimie industrielle* de M. Payen, page 662, seconde édition.)

1. M. Rognes a proposé, et l'Académie a appuyé l'introduction de la fibre textile du *bananier* dans la pâte du papier ordinaire. Elle pourrait compenser, par sa résistance, la désagrégation généralement trop avancée des chiffons, surtout de ceux qui proviennent des tissus de coton.

En effet, trois conditions défavorables concourent à diminuer la ténacité du papier. 1° Un blanchiment parfois trop énergique au chlore. 2° Une division mécanique poussée trop loin, et nuisant au feutrage des filaments devenus trop courts. 3° L'encollage au résinate d'alumine mêlé d'amidon, qui dépose entre les fibres, une matière granuleuse dépourvue de liant et de flexibilité.

Ces trois conditions pourraient être modifiées par le mélange des fibres du bananier, susceptibles de mieux résister aux agents chimiques, et au frottement des lames

fait le papier qui doit servir pour les actes, les registres, les timbres, les dessins, lavis, etc., etc.

Le papier à la mécanique est beau, lisse, blanc, mais il n'a ni la consistance ni la durée de l'autre : il est employé principalement pour l'impression et la lithographie.

Les deux sortes de papier dont nous venons de parler sont deux types autour desquels se groupent d'autres papiers spéciaux. Ainsi le papier dit *végétal* ou *à calquer* et les papiers *à billets de banque* sont fabriqués avec de la filasse de chanvre ou de lin écru. L'acide pectique et les pectates interposés entre les fibres, et les matières azotées adhérentes constituent une colle naturelle qui donne la transparence.

Les *papiers communs* ou *gris* se fabriquent avec des mélanges de divers chiffons colorés et des chiffons de laine et de soie non blanchis [1].

Le *carton* se prépare avec de vieux papiers que l'on humecte, que l'on fait pourrir, et que l'on désagrège en les broyant à l'eau sous des meules verticales tournant dans une auge. La pâte est mise en feuilles à l'aide d'une forme spéciale, puis pressée et séchée à l'air libre.

Les *cartons fins* sont recouverts sur chaque face, de feuilles de papier blanc qu'on applique tout humides avant le pressage.

En Angletterre, on fait, avec du carton, une foule d'objets d'ameublement, tels que tables, nécessaires, etc., etc. Pour que la matière ait plus de ténacité et de liant, on ajoute à la pâte une solution de gélatine, et les objets confectionnés sont enduits de couleurs à l'huile et de vernis solides.

En France, on prépare depuis longtemps une pâte dure désignée sous le nom de *carton-pierre*, avec laquelle on fait des ornements légers et solides pour la décoration des appartements. Cette sorte de cartonnage est formée avec de la pâte à papier, une solution de gélatine, du ciment, de l'argile et de la craie.

Je terminerai en vous indiquant les moyens qu'a proposés M. Payen, pour reconnaître et distinguer la nature des différents papiers du commerce.

On distingue le *papier à la main* du *papier à la mécanique*,

dans les cylindres : ces fibres donnant, comme celles du lin, et du chanvre écru, un papier moins perméable à l'encre, permettraient de diminuer les doses du précipité résineux. (*Rapport de M. Payen*, lu à l'Académie des Sciences dans la séance du 12 février 1849.)

1. On fabrique en Allemagne un *papier à gargousses*, qui étant peu perméable à l'humidité, est très-propre à conserver la poudre. D'après les essais de M. Payen, il est composé de débris d'intestins divisés et feutrés.

à ce que ce dernier, contenant toujours de la fécule, lorsqu'il a été encollé avec la résine, se colore au bleu-indigo dès qu'on le met en contact avec une solution étendue d'iode.

Le *papier à la main* est reconnu à la quantité d'azote qu'il donne à l'analyse. L'azoteprovient de la gélatine qui a servi à l'encollage. Ce procédé peut servir à reconnaître les quantités de laine ou de soie qui se trouvent dans les *papiers gris non collés*[1].

On introduit souvent dans le papier blanc ou coloré des substances minérales telles que *sulfate de chaux*, *sulfate de barite* ou *de plomb*. La présence de ces substances est constatée par une simple incinération : en effet, le papier laissant en moyenne $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ pour cent de cendres, une quantité plus considérable indiquera la fraude. Il ne faut pas oublier cependant que les *eaux séléniteuses*, peuvent introduire dans la pâte une quantité assez forte de sel calcaire.

Le meilleur des *papiers à filtrer* sera celui qui laissera le moins de cendre.

Enfin, on reconnaîtra sans peine aux caractères suivants les substances qui auront servi à l'*azurage*.

Quelque soin que l'on apporte au blanchiment des chiffons et de la pâte, il leur reste toujours une légère nuance jaunâtre, que l'on fait disparaître en faisant intervenir une petite quantité d'une matière colorante bleue ou violette complémentaire du jaune. On se sert ordinairement ou de *bleu de Prusse*, ou de *bleu de cobalt*, ou d'*outremer très-fin*, ou de *cendres bleues*.

Le *bleu de Prusse* n'est pas altéré par les acides, tandis que les alcalis le décolorent.

L'*outremer* est décoloré par les acides et en même temps il dégage du gaz sulfhydrique.

Le *bleu de cobalt* n'est décoloré ni par les acides ni par les alcalis, mais la cendre du papier azuré au cobalt communique au borax, lorqu'on l'essaie au chalumeau, une coloration bleu très-intense.

Si l'on dissout la cendre du papier dans de l'acide chlorhydrique, et si, en versant sur la dissolution un excès d'ammoniaque, la liqueur prend une belle couleur azurée, c'est une preuve que le papier a été coloré avec des *cendres bleues*, qui contiennent, comme on sait, du cuivre.

Si, à propos de la cellulose, je vous ai entretenu de la fabrica-

1. On reconnait le *papier d'intestins* aux abondantes vapeurs ammoniacales qu'il donne lorsqu'on le calcine, et à la propriété qu'il a de se crisper lorsqu'on le fait bouillir dans l'acide acétique.

tion du papier, ce n'est pas seulement parce que la cellulose est pour ainsi dire la matière première de cette industrie, mais aussi parce que cette industrie est par elle-même assez considérable pour qu'on doive s'y arrêter. La France seule fabrique annuellement 50,000,000 de kilogrammes de papier, qui représentent une valeur de 45,000,000 fr.

J'arrive à la fabrication du *coton-poudre.*

M. Schoenbein annonça, en 1846, qu'il était parvenu à rendre le coton aussi inflammable et beaucoup plus explosible que la poudre. Il donna à ce nouveau produit le nom de *fulmi-coton*, de *coton-poudre*, mais il n'en fit pas connaître le procédé de préparation Depuis longtemps, M. Braconnot avait fait voir que la cellulose et l'amidon dissous dans l'acide azotique très-concentré, puis précipités par l'eau, changeaient de nature et devenaient très-inflammables. Il désigna ces corps, ainsi modifiés, par le nom générique de *xyloïdine*. M. Pelouze, à son tour, avait montré que le papier, trempé pendant quelques minutes dans de l'acide azotique monohydraté et lavé ensuite à grande eau, durcissait par la dessiccation et se trouvait alors doué d'une grande inflammabilité.

Tous ces faits bien connus firent présumer qu'il devait y avoir une analogie de composition et probablement de préparation entre les produits xyloïdiques et le *coton-poudre* de M. Schoenbein. En effet, on traita le coton par de l'acide azotique monohydraté et on parvint à lui communiquer les propriétés décrites par le chimiste allemand.

La découverte du *coton-poudre* avait ému tout à la fois le monde savant et le monde politique. Cette nouvelle substance devait, disait-on, non-seulement remplacer la poudre, mais même produire des effets plus meurtriers encore. Aussi, s'occupa-t-on de toute part de sa préparation, et l'on parvint bientôt à la simplifier.

Le procédé le plus commode, procédé qui donne un produit qui se conserve parfaitement, est le suivant. On fait un mélange de 66 parties de salpêtre desséché et de 166 parties d'acide sulfurique concentré, et l'on y plonge 10 parties de coton cardé bien sec. Après quelques minutes, on retire le coton pour le laver jusqu'à ce que l'eau de lavage soit neutre : on le fait bouillir ensuite dans l'eau pendant un quart d'heure, pour qu'il perde toute faculté hygrométrique : on le dessèche, puis on le mouille avec une dissolution de chlorate de potasse à $\frac{1}{10}$, on le presse dans du linge, enfin, on le dessèche de nouveau.

Quand on veut en préparer de grandes quantités, on commence par se procurer d'avance un mélange formé d'un équivalent

d'acide azotique monohydraté ($Az\,O^5$, HO, d = 1,513), et d'un équivalent d'acide sulfurique très-concentré (SO^3, HO, d = 1,842). La masse liquide doit présenter un volume suffisant pour que tout le coton y reste immergé. Après 15 à 20 minutes d'immersion, on retire la matière filamenteuse, on la lave jusqu'à ce que toute trace d'acidité ait disparu, on la presse pour séparer la plus grande partie de l'humidité, et on la dessèche sur des plaques chauffées par l'eau bouillante.

La composition du coton-poudre (fulmi-coton, pyroxyle) est représentée par la formule $C^{24}\,H^{17}\,O^{17}$, $5\,Az\,O^5$: c'est-à-dire, par 2 équivalents de cellulose, qui ont perdu les éléments de 3 équivalents d'eau et gagné ceux de 5 équivalents d'acide azotique.

Le coton-poudre est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide acétique, à peine soluble dans l'éther acétique et dans l'éther sulfurique; plus soluble dans ce dernier liquide, contenant quelques centièmes d'alcool. Il s'enflamme et se gazéifie entre + 175° à + 180°. Lorsqu'il a été longuement chauffé entre + 95° et + 100°, il s'altère et peut alors s'enflammer au-dessous de la température de l'eau bouillante. Les produits de sa combustion sont l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, l'azote et la vapeur d'eau.

Lorsque le fulmi-coton est bien préparé, il présente un avantage sur la poudre, car outre qu'à poids égal, il est 4 fois plus énergique, il coûte moins à transporter; il n'est altéré ni par l'humidité ni par l'immersion; il n'encrasse pas les armes; il fait moins écarter les charges à petit plomb. Malgré ses avantages, il est douteux qu'il puisse remplacer la poudre : premièrement à cause de son prix élevé; secondement, à cause de ses effets brisants sur les armes, pour peu que sa préparation soit défectueuse ou que l'on exagère les charges; enfin, parce qu'il fatigue les armes beaucoup plus que la poudre ordinaire.

Si le prix de revient du fulmi-coton venait un jour à baisser, il pourrait remplacer la poudre de mine, car, pour ce cas particulier, sa supériorité est aujourd'hui un fait acquis : on n'aurait pas à redouter les inconvénients que nous avons énumérés au sujet de son emploi dans les armes à feu.

Dans ces derniers temps, M. Maynard, de Boston, a fait connaître une nouvelle application du coton-poudre. Il le fait servir, sous le nom de *collodium*, à la place de *taffetas d'Angleterre*. Voici son procédé. On plonge du coton dans un mélange formé de 3 parties d'acide sulfurique et de 2 parties d'azotate de potasse : on laisse réagir durant 15 minutes, on lave le coton, on le sèche et on le met à digérer dans de l'éther contenant 6 à 8 centièmes d'alcool. Dès que le mélange a pris l'aspect d'un sirop épais, il

constitue le *collodium*. Étendu à plusieurs couches sur la peau, il forme, en laissant évaporer l'éther, une pellicule imperméable très-adhésive, résistant à l'eau et à l'alcool.

On appelle *pyroxam* le pyroxyle préparé avec l'amidon. Il s'enflamme à + 100°, et il est tellement instable, qu'il se décompose spontanément à la température ordinaire, en donnant lieu, dans quelques cas, à une forte détonation.

Le *pyroxam* s'altère plus rapidement encore dans l'air humide. Il devient d'abord pâteux, puis sirupeux, acide et soluble dans l'eau. Après avoir subi cette altération, il n'est plus explosible et il est devenu en grande partie soluble dans l'alcool anhydre.

Pour avoir du bon *pyroxam* ou *fécule azotique*, il faut dessécher la fécule dans le vide à + 125°, et après qu'elle s'est refroidie, toujours dans le vide, on la délaie dans 15 fois son poids de mélange d'acide sulfurique et azotique. On laisse réagir pendant 6 heures, puis on lave. La dessiccation doit être faite rapidement par un courant d'air à + 40°. Ce procédé est dû à M. Vrig.

Toutes les matières composées de cellulose, traitées par le mélange sulfo-nitrique, acquièrent des propriétés qui ont de l'analogie avec celles du fulmi-coton : cependant le pouvoir explosif de ces matières est fort variable : ce qui est dû probablement aux différents états de cohésion de la cellulose.

Beaucoup d'autres matières neutres, telles que *sucre*, *gomme*, *mannite*, *glycerine*, se transforment en substances explosibles, après avoir subi l'action de l'acide azotique concentré. Ce que l'on appelle la *xyloïdine*, et que l'on obtient avec les mêmes matières qui donnent le *pyroxyle*, est aussi le résultat de l'action de l'acide azotique, à cela près que cet acide est un peu moins concentré.

Tous ces composés inflammables et explosibles appartiennent évidemment à la même famille. Ils peuvent être considérés comme des matières neutres, qui ont échangé plusieurs équivalents de leur eau de constitution, pour autant et souvent pour un nombre plus considérable d'équivalents d'acide azotique anhydre.

Maintenant que nous avons étudié la cellulose, abstraction faite des matières étrangères qui l'accompagnent, examinons ces matières étrangères elles-mêmes.

Nous avons déjà dit que ce que l'on appelle ordinairement le *bois* n'est que de la cellulose, dont chaque cellule a ses parois intérieures recouvertes d'une substance dure et cassante appelée *ligneux* ou *matière incrustante*. Plus le système cellulaire d'une plante est riche en cellulose, et plus son bois est dur : c'est pourquoi certains bois sont *durs* et *lourds*, tandis que d'autres sont *tendres* et *légers*.

La *matière incrustante* est dure et cassante : l'acide sulfurique la noircit, le chlore la dissout : deux propriétés aptes à la distinguer immédiatement de la cellulose, dont elle diffère d'ailleurs, parce qu'elle est plus riche en carbone et en hydrogène. C'est pour cela que la cellulose pure est loin d'être un aussi bon combustible que le bois : l'excès d'hydrogène que celui-ci renferme exige, pour brûler et pour former de l'eau, trois fois autant d'oxygène que le carbone, à poids égal, pour former de l'acide carbonique : de plus, l'hydrogène développe, en brûlant, à peu près 4 fois plus de chaleur que le carbone.

La matière incrustante que l'on a appelée *célustase*, est un mélange en proportions variables de 4 substances différentes. Aussi, ne présente-t-elle pas toujours la même composition. En la traitant successivement par l'eau, l'alcool, l'éther, l'ammoniaque et les alcalis fixes, on la sépare en *lignose*, *lignone*, *lignin*, *ligniréose*. (Payen.)

Tous ces principes ne sont point azotés, cependant, si l'on analyse un bois quelconque, on y trouve de l'azote : ce qui fait croire que les matières azotées sont tellement incrustées dans la cellulose même, qu'elles résistent opiniâtrément à tous les dissolvants. On sait, en effet, que rien n'est plus difficile que d'isoler la cellulose du bois : et les fibres textiles dont la matière est incomparablement plus pure que celle du bois, ne doivent être considérées comme formées exclusivement de cellulose qu'après avoir éprouvé pendant longtemps, et bien des fois, l'action des alcalis, des acides, du chlore, et de la lumière.

Considérons maintenant le *bois* proprement dit. Le bois est plus dense que l'eau ; s'il flotte sur l'eau, c'est par suite de l'air qu'il contient dans ses pores. On ne peut en fixer ni la densité, ni la composition, car elles varient d'un bois à un autre. En effet, pour donner un exemple, la densité de l'érable et du sapin est 1,46, tandis que celle du chêne et du hêtre est 1,53 : le tronc du tremble renferme 49,26 °/₀ de carbone ; celui du bouleau en renferme 50,29.

On divise les bois en *bois blanc*, *bois dur*, *bois de travail* et *bois résineux*. A chaque dénomination se rattachent des idées de propriétés et d'applications différentes. Aussi le *peuplier* est-il réservé, par suite de sa grande légèreté, pour la fabrication des enveloppes grossières, caisses, tonneaux, etc., etc[1]. Le *bouleau*,

1. M. le baron Séguier trouve le *peuplier de la Caroline*, supérieur aux bois les plus durs pour la menuiserie. Quant au peuplier d'Italie, sa culture commence à être abandonnée, parce qu'il fait beaucoup de tort aux terres environnantes.

dont le tissu est plus serré, quoiqu'il soit toujours un bois léger, sert à la confection d'objets plus soignés, tels que boîtes, tabatières, etc., etc. : on le distille aussi pour en tirer une matière goudronneuse qui, mêlée avec des jaunes d'œufs et appliquée aux cuirs par le corroyage, leur communique l'odeur et les qualités du cuir de Russie. D'autres bois légers, tels que ***aunes***, ***bourdaines***, ***tilleuls***, ***fusains***, ***saules***, tiges écorcées de ***chanvre***, etc., etc., sont employés à la préparation des allumettes ou d'un charbon très-combustible pouvant entrer dans la composition de la poudre.

Les bois durs indigènes que l'on utilise le plus communément pour le chauffage ou pour divers ouvrages de menuiserie sont ceux de ***chêne***, de ***hêtre***, de ***charme***, d'***orme***, de ***frêne***, de ***cormier***, de ***noyer***, de ***châtaignier*** et d'***acacia***. Ce dernier bois est l'un des plus estimés à cause de sa grande dureté, de sa rapide croissance et de sa résistance au frottement et à la pourriture. Ainsi, les ***dents des roues d'engrenage***, les ***bobines des filatures de lin***, les ***chevilles***, les ***gurnables*** (chevilles des navires), les ***rais de roues***, les ***coins*** des rails et les ***traverses*** des chemins de fer, les ***échalas*** des vignes, les ***tuteurs*** des pépinières, offrent le double avantage de la bonne qualité et de l'économie lorsqu'ils sont faits en acacia. On a lieu de s'étonner que nous ne cultivions pas davantage un arbre si utile.

On désigne par ***bois de travail*** les bois qui servent à l'ébénisterie et au placage. Ces bois sont durs et généralement exotiques. Leur beauté tient à ce qu'ils ont un tissu injecté de matières colorantes et de matières incrustantes très-denses : aussi se coupent-ils facilement en lames très-minces et prennent-ils un beau poli. Les Antilles, le Brésil, le Japon, les Indes orientales, nous fournissent les bois de travail les plus estimés.

Quelques-uns de ces bois, tels que le ***bois de rose***, l'***amyris balsamifera***, la ***cedrela odorata***, répandant une odeur agréable, sont réservés pour la confection de petits meubles, pour garnitures et objets de luxe. D'autres bois, doués d'une excessive dureté, sont plus particulièrement réservés pour les menus objets faits au tour : ce sont notamment le ***gayac***, le ***sainte-Lucie***, l'***ébène***, le ***buis***.

Les ***bois dits résineux***, tels que le ***pin***, le ***mélèze***, le ***cèdre***, etc., etc., ont pour caractère distinctif de résister longtemps aux agents atmosphériques et de donner en brûlant plus de chaleur que les bois blancs[1]. Ils doivent ces deux propriétés à

1. M. le général Morin, voulant se rendre compte des prix marchands des certains

la résine dont ils sont imprégnés. Les bois résineux ont donc le double avantage d'être très-propres aux constructions exposées à l'humidité et en même temps d'être de bons combustibles.

Le bois, quelle que soit sa dureté et sa compacité, subit tôt ou tard les effets des influences destructives de l'humidité et de l'air [1]. De tous les principes du bois, le principe azoté est celui qui contribue le plus à rendre efficaces ces influences. C'est lui qui, sous l'action de l'humidité de l'air, et peut-être aussi d'une certaine température, s'altère et devient, par rapport aux autres principes, un véritable ferment : il se manifeste alors un travail lent qui a pour effet de décomposer les matières neutres constitutives du bois.

C'est encore le principe azoté qui, servant de nourriture aux divers insectes, les attire sur le bois, qu'ils pénètrent et détériorent rapidement. Il y a plusieurs années, les *termites* se propagèrent avec une telle rapidité dans les ports de la Rochelle et de Rochefort, qu'en peu de temps des travaux considérables furent détruits. C'est surtout dans les pays où il n'y a pas d'hiver, que les insectes occasionnent les plus grands ravages. M. Boussingault raconte qu'à Popayan, dans l'Amérique méridionale, il est difficile de rencontrer dans un bâtiment même de construction récente, un morceau de charpente qui ne soit pas vermoulu. Dans ces derniers temps, M. Quatrefages a proposé, pour détruire ces insectes, les fumigations de chlore, ou de gaz acide sulfureux. Enfin, c'est encore par la même cause que diverses végétations cryptogamiques se développant à la surface et jusque dans le centre des bois les plus résistants, occasionnent des dégâts aussi considérables que ceux produits par les insectes. On sait que le vaisseau le *Fou-*

bois employés comme combustibles, a comparé les espèces et leur poids relatifs, et il a trouvé que l'usage et la pratique avaient équilibré eux-mêmes la valeur réelle de chacune d'elles. En sorte que, si on représentait par 1,000 l'unité calorique de l'orme, du charme, du chêne, du peuplier, etc., etc., on retrouverait pour la même somme d'argent, la même quantité de principes calorifiques dans les uns que dans les autres. D'où il faut conclure, que malgré les différences qui existent non-seulement entre les variétés de bois, mais encore entre leur valeur spéciale, l'intérêt privé est arrivé naturellement à en niveler les prix, qui sont en réalité en raison du pouvoir calorifique de chaque bois.

1. M. Melsens a montré qu'un objet en chêne neuf, acquiert par une courte exposition aux vapeurs ammoniacales humides, l'aspect qu'il acquerrait en restant exposé pendant longtemps à l'air.

Par cet artifice on serait maître de donner un air de vétusté, aux meubles, et aux sculptures modernes.

Cette observation explique pourquoi dans les pauvres fermes on trouve des meubles en chêne d'une teinte si foncée qu'elle paraît noire : il est évident que la cause en est due au voisinage des étables, à la malpropreté, et à l'aérage défectueux.

droyant de 80 canons, lancé en 1798, dut être radoubé et refondu presque en entier en 1802. Les cryptogames l'avaient tellement envahi, qu'il était tombé en pourriture.

On rencontre souvent de vieux arbres dont le tronc se décompose lentement à l'intérieur et finit par se réduire en une poudre d'un brun plus ou moins foncé. Quand cette décomposition est très-avancée, il suffit d'un choc un peu fort pour faire tomber une grande quantité de cette poudre.

L'analyse élémentaire, répétée sur différents échantillons, a montré que la composition de ce produit d'altération n'est pas constante ; l'analyse immédiate montre, de son côté, que ce produit est formé essentiellement de deux matières distinctes : l'une est du bois qui, en éprouvant l'influence continuelle d'une lente combustion, se dénature et s'altère ; l'autre est le produit immédiat de cette altération.

Le bois en voie de décomposition, et que l'on appelle *bois charbonneux*, est insoluble dans les alcalis : la matière dans laquelle il se transforme, et qu'on appelle *humus* ou *acide humique*, y est, au contraire, très-soluble.

La composition chimique de ces deux substances n'est point constante. On peut dire seulement que le *bois charbonneux* contient moins de carbone que l'*humus*, et que ce dernier, suivant M. Soubeiran, peut en contenir jusqu'à 55 p. °/₀.

Les formules déduites de différentes analyses faites sur plusieurs échantillons d'*humus*, accusent une composition représentée tantôt par de l'eau et du carbone, tantôt par ces mêmes principes, plus de l'hydrogène. On voit que l'acide humique dont nous parlons, diffère des acides noirs que l'on tire du sucre par l'action des acides minéraux (*leçon* XXIIe, p. 40) et qui portent les noms d'acides *humique*, *ulmique*, *sacchulmique*.

En traitant donc par les alcalis ce que l'on appelle le bois altéré, on lui enlève la portion humique, et il reste une matière qui continue à subir l'action de l'air et devient peu à peu soluble dans les alcalis.

L'acide humique ou l'humus est amorphe et noir : vu en masse, il a un aspect luisant ; il est insoluble dans l'eau ; il ne forme de sels solubles qu'avec les alcalis : expulsé de ses combinaisons par un autre acide, il s'unit à une faible portion de cet acide et il acquiert alors une certaine solubilité dans l'alcool. Enfin, l'acide humique naturel renferme toujours de l'azote, dont la quantité s'élève quelquefois jusqu'à 2,5 p. °/₀, azote qui doit appartenir à du carbonate d'ammoniaque condensé dans les pores de l'acide lui-même.

Telle est l'altération spontanée que le bois éprouve sous l'influence de l'air libre.

Puisque la cause principale de la détérioration du bois réside dans l'altération des principes azotés, toute substance qui rendra ces derniers inaltérables sera un agent conservateur du bois. Quelques substances, tels que le *tanin*, le *pyrolignite de fer*, le *sulfate de cuivre*, le *bichlorure de mercure*, le *chlorure de zinc*, agissent directement sur le principe azoté du bois, se combinent avec lui et le rendent imputrescible[1] : d'autres, telles que les *matières grasses*, agissent mécaniquement et ne font que mettre le principe azoté à l'abri des causes détériorantes.

Depuis quelques années, on a pratiqué différents procédés de conservation qui, tous, ont donné des résultats satisfaisants : toutefois, si on les compare, on voit que certains d'entre eux doivent l'emporter sur les autres. En effet, le procédé qui fait pénétrer l'agent conservateur dans les méats les plus déliés et dans les parties les plus compactes du bois, doit être meilleur que celui par lequel l'agent conservateur n'arrive qu'aux parties les plus accessibles et les moins dures.

M. Payne, par exemple, fait d'excellents produits, en réalisant sur une grande échelle, une idée de M. Bréant : il remplit de bois un grand cylindre, dont l'air est chassé par la vapeur ; celle-ci se condense par le refroidissement et forme un vide ; en ouvrant un robinet, le liquide conservateur se précipite dans le cylindre, pour y remplacer l'air : une pompe foule le liquide jusqu'à la pression de 10 atmosphères, de sorte que au bout de 6 à 12 heures, suivant la nature du bois, la pénétration est effectuée, souvent jusque dans le cœur. Il est évident qu'un bois préparé de cette manière, doit se conserver plus longtemps, que celui qui est préparé par le procédé de M. Boucherie : procédé, du reste,

1. Le *taret* fait, sur les côtes d'Europe, des ravages considérables ; il occasionne particulièrement de grandes pertes dans les chantiers où l'on conserve sous l'eau les approvisionnements des bois destinés aux constructions navales.

Pour préserver ces approvisionnements des attaques des tarets, il faudrait, au lieu de laisser le bois dans les chantiers en pleine eau, l'emmagasiner dans les bassins. Pendant la durée de la ponte, on maintiendrait dans le liquide une proportion suffisante de sublimé corrosif, ou de toute autre substance dont l'action aurait été reconnue pour être suffisamment énergique.

Suivant M. Quatrefages, un demi-kilogramme de bichlorure de mercure (sublimé corrosif) suffirait pour tuer tous les spermatozoïdes du taret contenus dans 20,000 mètres cubes d'eau de mer. Les sels de plomb et de cuivre, employés en plus grande proportion, pourraient remplacer le bichlorure de mercure, dont le prix est comparativement assez élevé.

qui a le grand mérite à nos yeux, d'avoir la priorité sur tous les autres.

Cet expérimentateur profite de l'aspiration vitale pour injecter le liquide préservateur dans les arbres sur pied ou abattus. L'aubier, plus poreux que le cœur, s'en pénètre facilement, tandis que le centre n'est pas atteint.

Pour appliquer ce procédé, il suffit de faire à la base de l'arbre encore debout, deux incisions, laissant entre elles un intervalle de quelques centimètres, et de disposer à l'entour, une bande de toile enduite de caoutchouc, recevant d'un tonneau, au moyen d'un tube, le liquide qui doit être aspiré.

M. Boucherie se sert aussi d'un autre procédé dit de ***déplacement***. Il consiste à placer dans une position presque horizontale, l'arbre récemment abattu ; à entourer le tronc, près de son extrémité la plus large, d'un sac imperméable, où l'on fait arriver le liquide préservateur, à l'aide d'un tube partant d'un tonneau placé à proximité : la sève est chassée bientôt par le liquide qui s'introduit dans les conduits ouverts. De cette manière, les bois tendres s'injectent rapidement, et d'une manière uniforme ; mais il n'en est pas ainsi pour les bois durs, dont l'aubier seul est promptement pénétré, tandis que le cœur ne l'est que très-peu, et irrégulièrement.

On a beaucoup perfectionné ce procédé, pour les traverses des chemins de fer, en opérant de la manière suivante : On prend une pièce de bois ayant deux fois la longueur de ces traverses : on donne au milieu un trait de scie qui pènètre jusqu'à 3 ou 4 centimètres du côté opposé : en soulevant au moyen d'une cale, et au milieu, la pièce de bois au-dessous de la portion ménagée, la fente s'ouvre : si on en garnit les deux côtés verticaux avec une corde goudronnée, et que l'on ôte la cale, la corde fortement comprimée, ferme hermétiquement les deux côtés, et produit ainsi un petit réservoir étroit au milieu de la pièce de bois. Il suffit alors de percer obliquement un trou de tarrière, qui pénètre jusqu'au réservoir, et d'y adapter un tube par où arrivera, sous une certaine pression, le liquide préservateur. Cet agent s'insinue dans les fibres et canaux et se rend peu à peu vers les deux extrémités.

Bien qu'au point de vue théorique, le bois préparé par les méthodes de M. Boucherie, ne soient pas les meilleurs, néanmoins leurs bons effets ont été sanctionnés par une longue expérience. On ne peut douter que les administrations des chemins de fer et des télégraphes électriques tireront de leur emploi de grands avantages, pour les ***traverses***, et les ***poteaux*** ; de même que les agriculteurs pour les ***tuteurs*** et les ***échalas***, les mineurs pour

les *étais*, enfin, les constructeurs, qui pourront désormais se servir de bois tout à la fois imputréfiable, et incombustible [1].

En Angleterre on se préoccupe beaucoup d'un moyen de conservation proposé par M. Bethell, et qui consiste a injecter dans le bois le produit de la distillation du goudron de houille. La partie active de cette liqueur étant la naphtaline, on peut dire que le moyen proposé par M. Bethell n'est que la réalisation d'une ancienne idée, car on sait que la naphtaline est considérée comme un antiseptique.

Voici comment s'exprime M. Clift de Birmingham, pour expliquer l'action conservatrice de ce produit igné : « Si l'on plonge « une pièce de bois dans le produit de la distillation du goudron « de houille, la naphtaline coagule l'albumine du bois, et en « prévient ainsi la décomposition putride : l'huile bitumineuse, « pénétrant dans tous les tubes capillaires, cuirasse hermétique- « ment la fibre ligneuse, et ferme ainsi de tous côtés les pores, « qui se trouvent abrités à la fois, et de l'air et de l'eau. »

Cette méthode préservatrice des bois est pratiquée en Angleterre sur plusieurs chemins de fer depuis un grand nombre d'années.

Non-seulement la naphtaline donne de la valeur à un bois que la décomposition aurait déjà atteint, mais elle le préserve aussi de l'attaque des insectes xylophages dans les travaux des constructions maritimes. Au port de Lowestoft, des expériences se poursuivent depuis cinq ans avec un plein succès.

M. Bethell a deux procédés pour imprégner de naphtaline les bois de construction. Le premier consiste à placer la pièce dans un fort cylindre en fer, et à opérer ensuite le vide au moyen d'une machine pneumatique; la liqueur naphtalique est alors introduite dans le cylindre, et foulée par une colonne d'air que pousse le piston d'une pompe.

Le deuxième moyen consiste à placer le bois dans une chambre à air chaud communiquant avec le foyer, et à faire passer au travers des pièces les produits de la combustion. Non-seulement le bois sèche ainsi rapidement, mais il s'imprégne encore des produits pyrogénés donnés par le combustible employé à chauffer la chambre. Les pièces de bois ainsi desséchées sont plongées dans un bain de naphtaline. Ce dernier moyen évite l'emploi d'une pompe ou d'une machine à vapeur.

Si les liquides préservateurs étaient naturellement colorés, ou

1. Le bois imprégnés de chlorure de calcium, se carbonisent par une température élevée, mais ne se détruisent pas.

bien s'ils pouvaient produire des colorations, en agissant sur les principes propres au bois, on conçoit, que tout en rendant celui-ci inaltérable, ils lui donneraient des qualités dont les arts de luxe pourraient profiter. C'est ainsi, en effet, que le *platane* injecté avec du pyrolignite de fer, prend des teintes très-recherchées dans l'ébénisterie.

La conservation, et tout à la fois la coloration des bois sont devenues dans ces dernières années, grâce aux travaux de M. Boucherie, une véritable industrie pour la France. Ainsi, avec de l'azotate de cuivre et de la teinture de campêche, ou de la teinture de tournesol, on obtient des bois nuancés de *bleu :* la dissolution d'acétate de cuivre sert aux nuances *vertes ;* l'injection successive d'une teinture de noix de galle, et d'une dissolution de sulfate de fer produit le *noir;* les teintures appliquées depuis longtemps aux étoffes (rocou, garance, orseille, etc., etc.) donnent les nuances diverses de *rouge* et de *violet* : et pour compléter l'assortiment, on a même imaginé de décolorer le bois (principalement le bois tendre), en le soumettant à un véritable *blanchiment intérieur.* A cet effet, on y injecte successivement une dissolution de soude à $\frac{1}{4}$ de degré, de l'eau, de l'hypochlorite de chaux, enfin de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

Nous venons de voir les effets de l'action de l'air sur le bois ; passons aux effets de l'action de la chaleur.

Le bois chauffé en présence de l'air commence à s'altérer vers $+150°$. A mesure que la température s'élève, la décomposition devient plus profonde, et ses produits généralement gazeux, s'enflamment et se dispersent, et il ne reste plus que de la cendre.

Si le bois est chauffé de telle façon que l'air n'arrive pas librement à sa surface, les phénomènes sont différents. Dès qu'il commence à s'altérer, il brunit : plus la chaleur s'élève, plus il diminue de poids. Les produits sont en partie liquides, en partie gazeux, et lorsque la décomposition est terminée, on lui trouve encore sa forme primitive : mais alors, le bois ne se compose plus que d'éléments fixes minéraux et de carbone : en d'autres termes, il s'est carbonisé [1].

1. M. Cagniard-Latour fit connaître en 1838 à la Société philomatique une expérience de grillage faite sur du bois de peuplier sec, renfermé dans un tube en verre soudé aux deux extrémités. En 1850 il communiqua des expériences semblables faites sur des bois de chêne, de sycomore, de bouleau, et de buis taillés en petits cylindres. Voici les phénomènes qui furent observés. Dès que la température arriva à $+360°$, tous les échantillons prirent une couleur brune, et bientôt après, ils se convertirent en un *liquide noir très-coulant,* qui ne tarda pas à s'épaissir en bouillonnant, et à se concréter pour ainsi dire. A l'ouverture des tubes refroidis, il se dégagea beaucoup de gaz, dont la moitié du volume était soluble dans l'eau, tandis que l'autre

Deux industries se rattachent directement à la décomposition ignée du bois : la *fabrication du charbon;* la *fabrication de l'acide pyroligneux* ou *vinaigre de bois.* Nous allons jeter sur elles un coup d'œil rapide.

Tous les procédés au moyen desquels on opère la transformation du bois en charbon, peuvent se diviser en deux classes. La première comprend les procédés de carbonisation par simple distillation, la seconde les procédés de carbonisation par distillation, et par combustion.

Si l'on introduit dans une cornue des éclats de bois, puis qu'on chauffe cette cornue, évidemment le bois se décomposera en vertu de la chaleur qui lui est appliquée, et les produits de sa décomposition se rendront dans l'air. On obtiendra encore le même résultat, si l'on renferme le bois dans une chambre ayant des issues pour les produits liquides et gazeux (procédé de M. Schwartz), et si l'on y fait arriver la flamme engendrée dans des foyers extérieurs : ou bien encore, si au moyen de la *vapeur* on chauffe fortement du bois contenu dans des cylindres (procédé de M. Violette)[1]. Dans ces différents cas, le bois se décompose parce que chacun de ses principes organiques immédiats éprouve à un certain degré de température, une altération qui donne naissance à un produit pyrogéné fixe, à un produit pyrogéné volatil, et à un dégagement de gaz : pour chaque température, il s'établit un certain équilibre; la chaleur augmentant, l'équilibre est détruit, et il se forme de nouveaux produits pyrogénés, les uns fixes, les autres volatils, jusqu'à ce qu'enfin il ne reste plus que du charbon. Si une portion de cet élément disparaît sous une forme quelconque, ce n'est donc pas par l'action de l'oxygène de l'air ; il n'y a pas combustion dans l'acception ordinaire du mot, et l'oxygène que l'on trouve dans les produits, faisait partie du bois lui-même.

Il en est autrement, lorsqu'on suit les méthodes comprises dans

moitié brûlait facilement, mais sans éclat. La matière charbonneuse était luisante, et à cassure vitreuse; chauffée au rouge en présence de l'air, elle brûlait avec une flamme assez brillante.

D'après le volume du gaz comprimé, M. Cagniard-Latour pense que dans certains cas, les tubes ont pu supporter une pression intérieure de 100 atmosphères. Ce savant voit dans ces faits une indication du mode d'après lequel a pu se former la houille : *haute température, et haute pression* *.

1. Pour les détails du procédé de M. Schwartz, voir le *Dictionnaire des arts et manufactures,* page 596 : pour le procédé de M. Violette, voir les *Annales de chimie et de physique,* tome 23, page 475, 3e série.

* Il est évident que la chaleur et la pression ne sont pas les seuls agents qui ont joué un rôle dans les expériences de M. Cagniard-Latour : il faut aussi compter les *alcalis du verre.*

la seconde classe. Ici on laisse arriver au milieu de la masse du bois à carboniser, une certaine quantité d'air, de manière à brûler une partie du combustible, pour distiller l'autre. Dans ce cas, la somme des produits ne peut pas être la même que celle qui provient des procédés compris dans la première classe : la perte du bois doit être plus grande, et par conséquent, le rendement en charbon plus petit.

Cependant, les procédés de carbonisation généralement pratiqués dans l'industrie, sont compris dans la seconde classe; et ce qui est à remarquer, c'est que les procédés les plus suivis, sont précisément ceux qui ne donnent pour produit que le charbon, et laissent perdre tous les autres. Ce qui prouve une fois de plus, que dans la pratique, la réussite dépend d'un concours de circonstances qui ne relèvent point de la théorie.

Nous fixerons d'abord notre attention sur les procédés compris dans la seconde classe, parce qu'ils sont les plus usuels.

Les procédés industriels de carbonisation, ou du moins ceux qui servent à faire la plus grande partie du charbon, portent le nom de ***procédés des forêts***. Il y a l'***ancien*** et le ***nouveau***. L'ancien est principalement pratiqué, pour les bois résineux, et dans les pays des montagnes, où il est difficile de trouver des abris convenables.

Sur une aire légèrement inclinée, formée de terre et de fraisil [1], on construit avec du bois, un tas de forme rectangulaire (fig. 98).

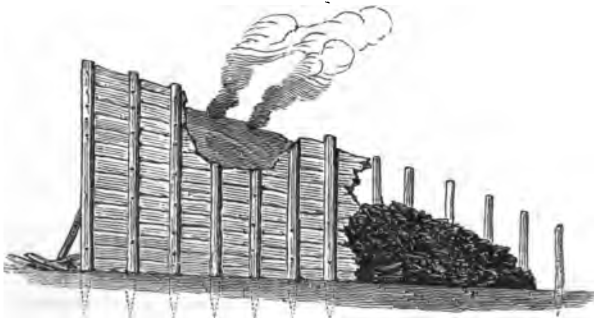


Fig. 98.

La largeur du tas varie entre 2 à 3 mètres, et la longueur entre

1. Le fraisil est un mélange de poussier de charbon et de terres calcinées.

12 à 13. Des pieux sont enfoncés verticalement en terre, tout à l'entour de l'aire, environ à 0m 50 de distance des brèches de bois. Des planches adossées contre ces pieux servent à maintenir la couverte de fraisil qui enveloppe latéralement les faces verticales du tas. L'élévation de ce dernier va en croissant depuis la partie antérieure, où elle n'est que de 0m 60, jusqu'à l'extrémité postérieure, où elle est de 5 mètres; de sorte que la face supérieure représente un plan incliné à l'horizon de 15 à 20° : elle est également recouverte de fraisil, ou bien de terre et de gazon.

On allume le tas à la partie antérieure. Aussitôt que l'on voit sortir la flamme à travers la couverte, on ferme le trou qui avait servi à allumer, et on en perce, dans la couverte, toujours vers le commencement du tas, trois ou quatre de 2 à 3 centimètres de diamètre. On les laisse ouverts jusqu'à ce que la fumée noire et épaisse, qui s'en dégage d'abord, ait fait place à une fumée légère, d'une teinte bleuâtre; alors on bouche ces trous, puis on en ouvre d'autres un peu plus loin, tant sur les côtés du tas, que sur le dessus, et on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait atteint la tête, ou l'extrémité opposée.

Par le ***nouveau procédé des forêts,*** on carbonise le bois disposé en meules. Sur une aire bien battue, on construit, avec 3 ou 4 grosses bûches, une espèce de cheminée de 0m 25 à 0m 30 de largeur : autour de cette cheminée, on range le bois debout, et sur trois étages superposés; les diamètres de ces étages doivent diminuer successivement de manière à former un tronc de cône posé sur sa large base : autour de la base se trouveront des *évents d'admission,* espacés d'environ 0m 60, et qu'on laissera ouverts pendant toute la durée de la carbonisation. On couvre la meule de fraisil, et on y met le feu, en jetant dans la cheminée, du charbon embrasé et du menu bois. La cheminée reste ouverte, pendant un certain temps, afin que tout le centre du tas entre en ignition. Quand la combustion est suffisamment active à l'intérieur, on bouche la cheminée, puis après quelque temps, on commence à percer dans la couverture, à partir du sommet des *évents de dégagement*. Il en sort d'abord des fumées blanches et épaisses; lorsqu'elles deviennent peu abondantes, d'un bleu clair, et presque transparentes, c'est un signe que la carbonisation est achevée dans cette zone : alors on bouche les évents et on en pratique d'autres à 0m 20 ou à 0m 30 au-dessous des précédents : les derniers ouverts seront à leur tour bouchés, dès que les mêmes phénomènes s'y seront manifestés; on continue ainsi jusqu'à ce que les *évents de dégagement* soient arrivés près des *évents d'admission*. On ferme alors tous les orifices, puis on recouvre la

meule avec une couche de terre humide, qu'on arrose au besoin et qu'on laisse refroidir pendant 24 heures.

Les meules ont ordinairement à leur base un diamètre de 4 à 6 mètres et contiennent 40 à 50 stères de bois. Cette figure (fig. 99) vous donnera une idée de l'appareil au commencement de l'opération.

La théorie de la carbonisation par le procédé des forêts a été donnée par Ébelmen. Ce savant a reconnu que l'oxygène de l'air,



Fig. 99

qui pénètre dans la meule par les évents d'admission, se change complétement en acide carbonique sans mélange d'oxyde de carbone, et qu'il porte en entier son action sur le charbon déjà formé, en sorte que cette action étant nulle sur les produits de la distillation du bois, celle-ci s'opère de la même manière qu'en vase clos. Si l'on démolit une meule en partie carbonisée, on trouve que la surface de séparation entre le charbon formé et le bois non carbonisé est celle d'un tronc de cône renversé, ayant le même axe et la même hauteur que la meule, et dont l'angle augmente à mesure que la carbonisation avance.

Pour concevoir que l'oxygène de l'air se change seulement en acide carbonique, il faut admettre que l'air ne traverse pas une épaisseur un peu considérable de charbon incandescent et que la combustion a lieu à la surface de séparation entre le charbon produit et le bois non carbonisé.

Le refroidissement dû à l'absorption de chaleur latente produite par la distillation du bois, s'oppose à ce que l'acide carbonique, premier produit de la combustion, se change en oxyde de carbone. On sait que cette transformation a besoin, pour s'effectuer, d'une température élevée.

Les produits de la distillation du bois renfermant une proportion considérable de gaz peu ou point combustibles, dont le calorique spécifique est trop fort pour qu'ils puissent facilement s'enflammer, on conçoit que, dans la carbonisation en meules, l'oxygène de l'air se porte sur le charbon déjà formé plutôt que sur les produits de la distillation.

Tout ce que nous venons de dire sur la méthode des meules s'applique aux autres méthodes où l'on sacrifie une partie du combustible pour distiller l'autre.

La fabrication du charbon implique celle de l'*acide pyroligneux*, ou *vinaigre de bois* (*acide acétique*).

Le procédé des forêts ne se prête pas à la fabrication de cet acide, car on n'y recueille que le résidu de la distillation, c'est-à-dire le charbon. Les autres méthodes, que nous avons à peine signalées parce qu'elles sont les moins suivies, sont caractérisées, au contraire, par cette circonstance que l'on y recueille non-seulement le résidu (le charbon), mais encore la plupart des produits, dont le plus important est l'*acide pyroligneux*. Aussi y a-t-il des fabriques où l'on se préoccupe moins de la production du charbon que de celle de l'acide.

Dans ces derniers temps, on a adopté en France un procédé suivi par M. Kestner à Thann, et dont l'iinvention est due à M. Mollerat. La particularité remarquable de ce procédé consiste en ce que les produits gazeux de la distillation sont amenés dans le fourneau : de sorte que l'opération, une fois commencée, continue et s'achève sans qu'on ait besoin d'autre combustible que celui qui, sous forme de gaz, sort de l'appareil distillatoire.

Voici une esquisse (fig. 100) qui nous facilitera l'intelligence du procédé.

Le bois est chargé dans un cylindre en fonte A, dont la capacité est environ de 3 mètres cubes. Le cylindre est placé dans un fourneau à grille C que l'on charge par la porte *d*. La flamme tourne autour du cylindre, en parcourant les carneaux *e e*, et arrive dans la cheminée. Les produits de la distillation se rendent par le tuyau en tôle *ggg*, replié quatre fois sur lui-même et enveloppé entre coude et coude par des manchons réfrigérants *mmm*. Dans l'intérieur de ces derniers circule de l'eau froide qui leur arrive du réservoir *k* par le tube *l*, pénètre par *n*, et monte par les tubes verticaux de jonction *ooo* jusqu'au tube recourbé *t*, par où elle sort bouillante. Les produits condensés de la distillation tombent par le conduit *q* dans le réservoir *r*, tandis que les gaz combustibles se rendent par l'embranchement *s* sous la grille *c*.

Par cette disposition, on voit qu'il n'est besoin de mettre du combustible dans le fourneau qu'au commencement de l'opération,

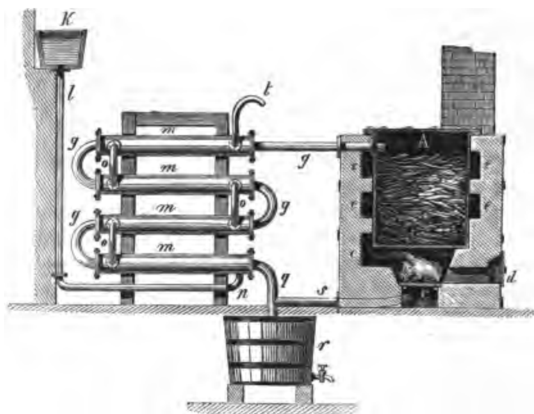


Fig. 100.

la chaleur produite par la combustion des gaz étant suffisante pour achever la distillation.

Chaque stère de bois de sapin, carbonisé dans cet appareil, produit 5 hectolitres d'acide pyroligneux brut, marquant 5 à l'aréomètre de Baumé, et laisse 220 kilogrammes de charbon.

Quel que soit le bois employé, l'*acide pyroligneux* obtenu est toujours le même, au degré de dilution près; mais il en est autrement du *charbon*. Celui-ci sera d'autant meilleur, que le bois soumis à la distillation aura été plus dur. On prétend que le bois qui a été longtemps exposé à l'air donne un charbon de moins bonne qualité que celui qui a été carbonisé peu de temps après avoir été coupé. La quantité absolue des produits varie selon la nature du bois que l'on a employé. Ainsi, par exemple, 100 kilogrammes de *bouleau blanc* ou de *hêtre rouge* laissent 25 kilogrammes de charbon; le même poids de *pin rouge* n'en laisse que 24.

On apprécie le produit en acide acétique réel par la proportion de cet acide nécessaire à la saturation de 100 parties de carbonate de potasse. Vous voyez au tableau suivant les différences notables que l'on constate entre les produits des bois de diverse nature.

Nom des bois soumis à la distillation.	Quantité d'acide pyroligneux brut, nécessaire pour saturer 100 parties de *carbonate de potasse*.
Bouleau blanc, Hêtre rouge	524
Pin rouge	1309
Houx, Hêtre blanc, Frêne ordinaire, Châtaignier sauvage	576 à 640
Aulne, Pin blanc	960 à 990

L'acide pyroligneux brut a une couleur brun rougeâtre. Il tient en dissolution une certaine quantité d'huile empyreumatique et de goudron; une autre portion de ces produits y est simplement suspendue. Cette dernière peut en être séparée par le repos et la décantation. L'acide décanté est transporté dans de grandes chaudières en tôle, où on le sature avec de la chaux ou de la craie. Il se sépare ainsi une nouvelle quantité de goudron sous forme d'écumes, qui viennent nager à la surface du bain, et que l'on retire avec des écumoires. On laisse reposer, puis on décante la dissolution d'acétate de chaux, qu'on évapore jusqu'à ce qu'elle marque 15° à l'aréomètre; alors on y ajoute une dissolution saturée de sulfate de soude; les acides échangent leurs bases, il se forme du sulfate de chaux qui se dépose et de l'acétate de soude qui reste dissous : celui-ci est évaporé et concentré à son tour, jusqu'à ce que la liqueur marque 27 ou 28 degrés aréométriques, suivant la saison; on le verse dans de grands cristallisoirs, et, après trois ou quatre jours, on décante les eaux mères. On obtient ainsi une première cristallisation d'acétate de soude en prismes rhomboïdaux très-colorés et très-volumineux.

On purifie l'acétate de soude brut par de nouvelles cristallisations et par la torréfaction (*fritte*). Cette dernière opération exige beaucoup de soins et une grande habitude. Elle se fait d'ordinaire dans des chaudières en fonte très-évasées et peu profondes. Pendant tout le temps que la chaleur se maintient entre + 250° à + 330° centigrades, la masse fondue doit être remuée avec des râbles. Il faut prendre garde que la température ne s'élève assez pour décomposer l'acétate et que la chaleur ne soit inégalement distribuée; car si un seul point de la masse entre en décomposition, celle-ci se propage avec une telle rapidité, qu'on en arrête difficilement le progrès. La chaleur ne doit jamais être assez forte pour qu'il se dégage la moindre fumée.

Lorsque tout l'acétate est bien liquéfié, qu'il n'y a plus de

boursouflement et que la fonte est tranquille, l'opération est terminée. On laisse refroidir la masse, on la dissout dans l'eau pour séparer la matière charbonneuse, on évapore de nouveau, et l'on obtient ainsi de l'acétate de soude parfaitement blanc, qu'on décompose au moyen de l'acide sulfurique pour en extraire l'*acide acétique*.

Bien que ce dernier traitement soit une opération très-simple, il exige néanmoins certaines précautions de la part de l'opérateur. Si l'on versait l'acide sulfurique sur l'acétate de soude par petites portions à la fois, il se dégagerait des vapeurs acétiques si abondantes qu'il faudrait interrompre l'opération ; en attendant, on perdrait une partie du produit que l'on cherche. Pour éviter ce double inconvénient, on verse l'acide sulfurique d'un seul coup (323 d'acide pour 100 d'acétate de soude grillé). La masse de l'acide se réunit au fond du récipient et n'agit que sur la portion du sel qui se trouve en contact avec lui : la chaleur qui se dégage par suite de la réaction se distribue dans toute la masse et ne produit plus aucun effet sensible.

Comme l'acide acétique qui est devenu libre tient en dissolution un peu de sulfate de soude, il est nécessaire de le distiller. Lorsqu'on le destine aux usages culinaires, l'alambic qui servira à la distillation sera muni d'un chapiteau et d'un serpentin en argent.

L'acide acétique que l'on obtient ainsi a ordinairement 40 acidimétriques [1]. Quand on veut l'obtenir à un plus grand état de concentration, on le mêle avec une quantité considérable de chlorure de calcium, qui lui enlève une portion notable d'eau, puis on le distille de nouveau et on l'expose à la gelée pour qu'il cristallise ; on décante la portion restée liquide, on liquéfie les cristaux et on réitère la congélation jusqu'à ce que la masse entière cristallise à la température de $+12°$ à $+13°$. Alors il est à son maximum de concentration, il marque 88 à 90 degrés acidimétriques et porte le nom d'*acide acétique cristallisable*.

C'est dans cet état que nous en étudierons les propriétés dans la prochaine leçon.

1. Au lieu de saturer 100 volumes de dissolution alcaline titrée, il n'en sature que 40.

XXVIIe LEÇON

ACIDE ACÉTIQUE. — CACODYLE. — ESPRIT DE BOIS. — ALTÉRATIONS DU BOIS A L'ABRI DE L'AIR.

SOMMAIRE. — Procédés d'*acétification*. — Composition et propriétés de l'*acide acétique* chimiquement pur. — Acide acétique anhydre. — Action de la chaleur sur l'acide acétique. — *Acétone*, ses propriétés, et sa préparation. — Génération des *acétones*.—*Acide chloracétique*. — Acétates, de *plomb*, de *cuivre*, d'*alumine*, et de *potasse*. — *Liqueur fumante de Cadet*. — *Cacodyle*. — Série cacodylique.— *Esprit de bois*.—Analogie de ce corps avec l'acool. —*Acide formique*. —*Chloroforme*.—Principaux produits tirés du goudron de bois. — *Paraffine*. — *Créosote*. — Altération du bois à l'abri du contact libre de l'air. — *Terreau*, et *acide humique*. — *Tourbe*. — *Lignites*. — *Houilles*. — *Anthracites*. — Différentes espèces de houille. — Carbonisation de la houille. — Gaz à éclairage. — Principaux produits tirés du goudron de la houille. — *Benzine*. — *Acide carbazotique*. — Série phénique. — *Naphtaline*. — Série naphtalique. — *Bitumes*. — *Suifs de montagne, ou cires fossiles*. — *Pétrole*. — *Naphte*. — *Asphalte*.

Messieurs,

Avant de commencer l'étude de l'acide acétique, je dois vous rappeler que ce n'est pas seulement par la distillation du bois qu'on prépare cet acide. Tout ce qu'on en consomme sous le nom de *vinaigre* provient de l'acétification des liqueurs alcooliques (voir *leçon* XXIVe, p. 93) ; et comme ce procédé est la base d'une industrie assez développée, je ne puis me dispenser de vous en parler. Si je m'écarte ainsi de l'étude générale du ligneux, je rends plus complète celle de l'acide acétique, principal sujet de cette leçon.

Tous les liquides alcooliques peuvent donner du vinaigre. En Angleterre et en Allemagne, on le prépare au moyen du moût de malt. En France, au moyen du vin, ou bien encore, mais en moindre quantité, avec des mélasses ou des sirops de fécule, les uns et les autres préalablement fermentés.

Voici les deux méthodes que l'on suit de préférence pour faire passer le vin à l'état de vinaigre.

Dans un cellier où la température sera de + 30° à + 35°, on dispose sur trois rangées un certain nombre de futailles ordinaires à vin, dont les deux fonds portent au deux tiers de leur diamètre un large trou de bonde. Chaque futaille est remplie, jusqu'au tiers de sa capacité, avec du vinaigre auquel on ajoute 10 litres de vin ; après huit jours, on en ajoute encore 10 litres, et ainsi de suite

jusqu'à ce que la somme du vin ajouté soit égale à 40 litres. Huit jours après la dernière addition, l'acétification étant achevée, on retire 40 litres de vinaigre, puis on recommence.

L'acétification n'a pas toujours une marche régulière. Elle est lente pour les vins récents qui retiennent encore de la matière sucrée. Les vins vieux peu alcooliques s'acétifient plus rapidement, mais ils donnent des vinaigres faibles : lorsqu'ils sont très-alcooliques, il faut les étendre d'eau, autrement leur acétification serait très-lente.

Ce procédé est très-long, car en somme chaque fût ne peut donner que 40 litres de vinaigre en trente-deux jours. Le second procédé, que l'on doit à Wagemann et Schutzembach, est, au contraire, très-rapide : trois jours suffisent pour avoir de grandes quantités de vinaigre.

Vous voyez ici l'esquisse (fig. 100 *bis*) de l'appareil inventé par ces chimistes. C'est un tonneau posé debout, ayant 2 mètres



Fig. 100 bis.

de hauteur et 1 mètre de diamètre ; son fond supérieur est remplacé par un couvercle C qui ferme aussi hermétiquement que possible et porte deux tubes *t d;* à 15 ou 20 centimètres du couvercle se trouve un fond *i i* percé d'un grand nombre de trous de quelques millimètres de diamètre, et supporté par un cercle cloué sur le pourtour et à l'intérieur du tonneau. A chacun des trous du fond artificiel est adapté un brin de ficelle de 15 centimètres de longueur qui bouche en partie l'orifice.

C'est le long de ces ficelles que le liquide acétifiable, arrivant

par le tube *d* sur le fond *ii*, pénètre goutte à goutte dans l'intérieur du tonneau rempli de copeaux de hêtre rouge. Ici le liquide, en se répandant, présente à l'air une grande surface et ne tarde pas à s'acétifier, tandis que sa température s'élève de 8 à 10 degrés; enfin, il sort par *b* et se rend dans le récipient R.

L'air suit un chemin inverse; il entre dans le tonneau par les ouvertures *a a*, traverse la masse des copeaux, et sort par le tube *t*.

Pour obtenir une acétification complète, il faut ordinairement répéter trois fois le passage du même liquide sur les copeaux [1].

Si ce procédé est expéditif, en revanche il implique une perte en alcool et en vinaigre due à la grande quantité d'air que l'on fait circuler à travers le liquide. M. Payen fait remarquer que l'on pourrait réduire de beaucoup cette perte en adaptant au tube *t* un serpentin refroidi. De cette manière, les vapeurs entraînées par l'air se condenseraient et pourraient être ramenées dans le tonneau.

Enfin, on peut fabriquer du vinaigre en petit, tout en se passant de l'emploi direct des liquides fermentés. Avec 1 litre d'eau, 25 grammes de levure et autant d'empois, on fait du vinaigre en moins de huit jours.

De même, 140 parties de sucre, 90 parties de levure et 1000 parties d'eau, mêlées ensemble et abandonnées à l'air pendant un mois, fournissent un vinaigre d'excellente qualité.

Vous vous rendrez compte des phénomènes chimiques qui se passent dans tous ces procédés, en vous rappelant les leçons sur la fermentation, les matières amylacées, les sucres et l'alcool.

Considéré comme comestible, le meilleur vinaigre est celui qui provient du vin, et comme son prix est élevé lorsqu'il a cette provenance, il arrive qu'on le trouve quelquefois fraudé avec un acide de vil prix.

C'est d'ordinaire au moyen de l'acide sulfurique ou hydrochlorique qu'on augmente frauduleusement l'acidité du vinaigre. Comme cette substance renferme naturellement des chlorures et des sulfates, les réactifs ordinaires sont insuffisants pour déceler la fraude; cependant M. Payen a trouvé un moyen de la découvrir, qui est aussi simple qu'ingénieux: voici en quoi il consiste.

On délaie, dans un décilitre de vinaigre, un demi-gramme de

1. On a observé qu'une petite quantité d'une huile essentielle, ou d'esprit de bois empêche l'acétification. Peut-être ces matières modifient-elles les substances azotées, qui doivent servir de véhicule à l'oxygène. Les vins qui ont été frelatés avec des plantes aromatiques, pourraient probablement présenter de la résistance à l'acétification.

fécule de pomme de terre, et on fait bouillir le mélange pendant vingt à trente minutes. Si le vinaigre est pur, le mélange, après avoir refroidi, bleuit encore par l'iode ; s'il renferme un acide minéral, la coloration par l'iode n'a pas lieu. Vous savez que quelques millièmes d'acide sulfurique ou chlorhydrique suffisent pour changer en peu de temps, et sous l'influence de l'ébullition, la fécule en dextrine, substance que l'iode ne bleuit pas.

L'acide acétique, préparé par l'oxydation des liquides alcooliques, renferme une grande quantité d'eau. Pour l'obtenir à son maximum de concentration, on le distille, puis on le sature à demi avec de la potasse : il se forme ainsi une dissolution de biacétate de potasse [$KO, HO, (C^4H^3O^3)^2$] qu'on évapore à sec. Ce sel fond à $+148°$ et se décompose à $+200°$, en abandonnant de l'acide acétique dans l'état de sa plus grande concentration. En exposant le produit de sa distillation à l'action d'un mélange réfrigérant, on obtient une masse cristallisée d'acide acétique pur, qu'on égoutte, qu'on fond et qu'on introduit dans des flacons, qui, ensuite, seront hermétiquement fermés.

L'acide acétique chimiquement pur est solide au-dessous de $+16°$ et se présente sous forme de lames ou de tables transparentes d'un grand éclat ; à $+16°$, il est liquide, incolore, limpide, et sa densité est 1,063 ; son odeur est pénétrante, sa saveur est très-acide, il est fumant, et s'évapore dans le vide Mis en contact avec la peau, il produit des ampoules. Il dissout un grand nombre de substances organiques, telles que le *camphre*, le *gluten*, les *gommes-résines*, les *résines*, la *fibrine*, l'*albumine*, etc., etc.

La composition de l'acide acétique est représentée par la formule $C^4H^4O^4$, ou bien $C^4H^3O^3,HO$. [1] Il bout à $+120°$; sa vapeur s'enflamme à l'approche d'une bougie allumée ; la densité de sa vapeur, déterminée vers $+250°$, est 2,09, ce qui fait que l'équivalent de l'acide acétique est représenté par 4 volumes de vapeur.

L'acide acétique se mêle en toute proportion avec l'eau, et lorsque la quantité de celle-ci ne dépasse pas certaines limites, le mélange se contracte et sa densité augmente. En effet, un mélange à poids égaux d'eau et d'acide a la même densité que l'acide le plus concentré. On ne peut donc pas se servir de l'aréomètre pour mesurer l'état de concentration de l'acide acétique.

1. Acide acétique anhydre... 85,00
Eau.................... 15,00
100,00

Lorsqu'on fait passer la vapeur acétique à travers un tube de porcelaine ou de fer chauffé au rouge obscur, elle se décompose en différents gaz et en un liquide volatil et inflammable, connu sous le nom d'*acétone*. Ce liquide peut être facilement préparé par la décomposition ignée des acétates, et notamment par celle de l'acétate de plomb.

A cet effet, on distille dans une cornue en terre ou en fer un mélange de deux parties d'acétate de plomb, et d'une partie de chaux vive, en élevant peu à peu la température jusqu'au rouge sombre. La liqueur condensée dans le récipient sera distillée plusieurs fois sur du chlorure de calcium fondu : à la dernière distillation, on ne recueille que les trois premiers quarts du produit formés d'acétone pur ; le dernier quart renferme une substance étrangère, qu'on a appelée *dumasine*.

L'*acétone* est un liquide incolore, très-mobile, doué d'une odeur caractéristique. Il a une densité égale à 0,792 ; bout à + 55°,6 ; la densité de sa vapeur est 2,022 ; son équivalent $C^6H^6O^2$ représente 4 volumes de vapeur.

Si l'on compare la formule de l'acétone avec celle de l'acide acétique, on voit que la première diffère de la seconde par de l'acide carbonique et de l'eau en moins.

2 équiv. d'ac. acétique = $C^8H^8O^8$
1 équivalent d'acétone = $C^6H^6O^2$

$$\text{différence} - C^2H^2O^6 = \begin{cases} C^2O^4 = 2 \text{ équival. d'acide carbonique.} \\ H^2O^2 = 2 \text{ équival. d'eau.} \end{cases}$$

De ce que l'acétone fournit des composés qui ont quelques rapports avec ceux que l'on obtient au moyen de l'alcool, on a voulu faire entrer ces deux corps dans la même classe, et l'on a considéré l'acétone comme un alcool particulier. Mais il n'en est rien, car les composés *éthyliques* peuvent reproduire de l'alcool, tandis que les composés *acétoniques* (*meséthyliques*) ne reproduisent point d'acétone.

Cette substance offre beaucoup d'intérêt scientifique parce qu'elle est le type d'un groupe de composés qui semblent avoir la même constitution chimique : aussi les désigne-t-on par le nom générique d'*acétones*. Voici la liste des acétones les mieux connus :

Acétone...............	$C^6H^6O^2$
Propione...............	$C^{10}H^{10}O^2$

Butyrone.............	$C^{14}H^{14}O^2$
Valérone..............	$C^{18}H^{18}O^2$
Margarone.............	$C^{66}H^{66}O^2$
Benzone................	$C^{26}H^{10}O^2$
Subérone...............	$C^{16}H^{14}O^2$
Campholone.	$C^{38}H^{34}O^2$
Dammarone.	$C^{76}H^{60}O^2$

Leur mode de génération est le même que celui de l'acétone proprement dite. On les obtient, en général, par la distillation sèche de certains sels à base de chaux, et elles ne diffèrent de l'acide constitutif des sels eux-mêmes que par un équivalent d'acide carbonique de moins.

M. Chancel, en partant de ce fait que les acétones soumises à des actions oxydantes reproduisent l'acide d'où elles dérivent, et qu'elles ont une tendance à se dédoubler en une aldéhyde et en un hydrogène carboné; M. Chancel, dis-je, a pensé qu'il existe une relation entre les acides, les aldéhydes et les acétones. D'après ce chimiste, certains acides monobasiques, en perdant de l'eau et de l'acide carbonique, se transforment en un corps (acétone) qui représente l'aldéhyde de chaque acide, plus un hydrogène carboné inférieur.

En admettant, par exemple, que C^2H^2 soit l'hydrogène carboné de la série *formique*, C^4H^4 l'hydrogène carboné de la série *acétique*, C^6H^6 celui de la série *propionique*, etc., etc., l'acétone normale qui dérive de l'acide acétique serait une combinaison de l'*aldéhyde acétique* ($C^4H^4O^2$) avec l'hydrogène carboné de la série formique (C^2H^2); la propione serait une combinaison de l'*aldéhyde propionique* ($C^6H^6O^2$) avec l'hydrogene carboné de la série acétique (C^4H^4), etc., etc.

Ce tableau fera encore mieux comprendre la théorie de M. Chancel.

RELATION EXISTANT ENTRE LES ACIDES, LES ALDÉHYDES ET LES ACÉTONES.

$2\,C^4H^4O^4$ Ac. acétique.	$-\left\{\begin{matrix}2CO^2\\2HO\end{matrix}\right.$	$= C^6H^6O^2 =$ acétone	$\left\{\begin{matrix}C^4H^4O^2\\C^2H^2\end{matrix}\right.$	= aldéhyde acétique. = hydrogène carboné formique.
$2\,C^6H^6O^4$ Ac. propionique.	$-\left\{\begin{matrix}2CO^2\\2HO\end{matrix}\right.$	$= C^{10}H^{10}O^2 =$ propione	$\left\{\begin{matrix}C^6H^6O^2\\C^4H^4\end{matrix}\right.$	= propionaldéhyde. = hydrogène carboné acétique.
$2\,C^8H^8O^4$ Ac. butyrique.	$-\left\{\begin{matrix}2CO^2\\2HO\end{matrix}\right.$	$= C^{14}H^{14}O^2 =$ butyrone	$\left\{\begin{matrix}C^8H^8O^2\\C^6H^6\end{matrix}\right.$	= butyraldéhyde. = hydrogène carb. propionique.
$2\,C^{10}H^{10}O^4$ Ac. valérique.	$-\left\{\begin{matrix}2CO^2\\2HO\end{matrix}\right.$	$= C^{18}H^{18}O^2 =$ valérone	$\left\{\begin{matrix}C^{10}H^{10}O^2\\C^8H^8\end{matrix}\right.$	= valéraldéhyde. = hydrogène carb. butyrique.
etc.		etc.	etc.	etc.

L'acide acétique soumis à l'action du chlore, sous l'influence de la lumière solaire, perd successivement les $\frac{3}{4}$ de son hydrogène, qui sont remplacés par une quantité équivalente de chlore. Ainsi modifié, il porte le nom d'*acide chloracétique* ($C^4Cl^3HO^4$). La constitution moléculaire et les propriétés fondamentales de ce nouvel acide, sont les mêmes que celles de l'acide acétique.

C'est un des plus beaux exemples que l'on puisse citer pour faire bien comprendre la ***théorie des substitutions.*** En effet, ces deux acides engendrent des combinaisons qui donnant lieu à des réactions semblables doivent avoir aussi une constitution semblable.

L'acide chloracétique donne autant de sels que l'acide acétique: les deux acides s'éthérifient également et donnent également un amide et un nitrile. Voyez plutôt :

Acides..	$C^4H^3O^3,HO$	= Acide acétique.
	$C^4Cl^3O^3,HO$.......	= Acide chloracétique.
Sels.....	$C^4H^3O^3,MO$.......	= Acétates.
	$C^4Cl^3O^3,MO$.......	= Chloracétates.
Éthers...	$C^4H^5O,C^4H^3O^3$....	= Éther acétique.
	$C^4H^5O,C^4Cl^3O^3$....	= Éther chloracétique.
Amides.	$C^4H^3(AzH^2)O^2$....	= Acétamide.
	$C^4Cl^3(AzH^2)O^2$....	= Chloracétamide.
Nitriles..	C^4H^3Az..........	= Acétonitrile.
	C^4Cl^3Az..........	= Choracétonitrile.

Il faut remarquer, qu'une fois que l'acide acétique a échangé son hydrogène (que j'appellerai avec les unitaires, ***hydrogène non métallique***), il a conservé néanmoins la propriété de se dédoubler, sous l'influence de certaines actions, toujours d'après les mêmes lois; ce qui prouve, que malgré l'échange, sa constitution moléculaire est restée la même. En voici la preuve.

Si l'on chauffe de l'acétate de potasse avec un excès de potasse, l'acide du sel se dédouble en acide carbonique, et en hydrogène protocarboné. Si l'on fait la même expérience avec du chloracétate de potasse, il se formera de l'acide carbonique et du *chloroforme.*

Pour l'acide acétique $KO,C^4H^3O^3 + KO,HO = 2KO,CO^2 + C^2H^4$
Pour l'ac. chloracét. $KO,C^4Cl^3O^3 + KO,HO = 2KO,CO^2 + C^2HCl^3$

Mais le chloroforme et l'hydrogène protocarboné sont deux corps chimiquement semblables, et ce dernier se transforme dans le premier sous l'influence du chlore.

Enfin, M. Melsens a fait voir, que de même que l'on peut convertir l'acide acétique en acide chloracétique, de même on peut convertir l'acide chloracétique en acide acétique, en remplaçant

le chlore par de l'hydrogène [1]. Cette métamorphose inverse est une nouvelle preuve, que la substitution d'un élément à un autre dans une molécule chimique, peut ne pas changer la constitution de cette molécule.

La découverte de l'acide chloracétique est due à M. Dumas.

Avant de parler des combinaisons salines de l'acide acétique, je dois vous entretenir d'une nouvelle conquête que la chimie vient de faire, grâce aux travaux de M. Gerhardt. Ce chimiste distingué a fait voir que les acides monoatomiques, autant que les acides biatomiques, engendrent des acides anhydres. Depuis longtemps on sait que, sous l'influence de certaines actions déshydratantes, et notamment sous l'influence de la chaleur, plusieurs acides biatomiques passent à l'état d'*anhydrides* en perdant de l'eau ; aussi connaît-on les anhydrides :

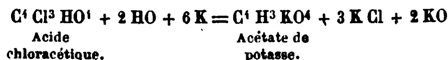
Succinique..............	$= C^8 H^4 O^6$
Maléique..............	$= C^8 H^2 O^6$
Tartrique..............	$= C^8 H^4 O^{10}$
Pyrotartrique..............	$= C^{10} H^6 O^6$
Citraconique..............	$= C^{10} H^4 O^6$
Lactique..............	$= C^{12} H^{10} O^5$
Phtalique..............	$= C^{16} H^4 O^6$
Camphorique..............	$= C^{20} H^{14} O^6$

Mais, jusqu'à ces derniers temps, on n'a eu aucun exemple d'un anhydride provenant d'un acide monoatomique, si l'on excepte toutefois l'acide azotique anhydre découvert par M. Deville.

M. Gerhardt, voulant apporter de nouvelles preuves à l'appui de ses idées sur la constitution des acides monobasiques et bibasiques ; voulant montrer que les premiers ne renferment pas assez d'hydrogène basique ou métallique (voir PREMIÈRE PARTIE, p. 333, x[e] *leçon*) pour donner naissance à de l'eau et subir la déshydratation ; que, par cela même, ils ne pouvaient devenir anhydres dans les mêmes circonstances où les acides biatomiques le devenaient, puisque ceux-ci contenaient assez d'hydrogène pour engendrer de l'eau ; voulant prouver que, si un acide monoatomique

1. M. Melsens est parvenu à accomplir cette métamorphose en traitant une dissolution aqueuse d'acide chloracétique par une *amalgame de potassium* (150 parties de mercure, 1 partie de potassium).

Deux molécules d'eau se décomposent : leur oxygène se fixe sur du potassium, et forme de la potasse ; l'hydrogène prend la place du chlore qui passe à l'état de chlorure de potassium. L'acide acétique qui s'engendre ainsi, devient de l'acétate de potasse.

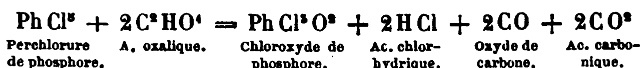


$$C^4 Cl^3 HO^4 + 2\,HO + 6\,K = C^4 H^3 KO^4 + 3\,K Cl + 2\,KO$$

Acide chloracétique. — Acétate de potasse.

devient anhydre, la métamorphose ne peut avoir lieu que sur deux molécules, et qu'alors le nouvel anhydride doit nécessairement avoir une formule double par rapport à celle de leur acide monobasique ; M. Gerhardt, dis-je, a entrepris des recherches qui sont insérées dans la troisième série des *Annales de Chimie et Physique*, t. XXXVII, p. 285, et dont le résultat est la découverte des anhydrides provenant des acides monoatomiques.

Le principal agent dont M. Gerhardt s'est servi est le *chloroxyde de phosphore*, ou *chlorure de phosphoryle* (voir PREMIÈRE PARTIE, p. 184, VIIe *leçon*), et comme la préparation de ce réactif est assez longue, il a commencé par inventer un nouveau procédé qui consiste à distiller deux parties de *perchlorure de phosphore* et une partie d'*acide oxalique parfaitement desséché*. Voici ce qui se passe :

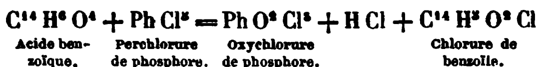


$$PhCl^5 + 2C^2HO^4 = PhCl^3O^2 + 2HCl + 2CO + 2CO^2$$

Perchlorure de phosphore. — A. oxalique. — Chloroxyde de phosphore. — Ac. chlorhydrique. — Oxyde de carbone. — Ac. carbonique.

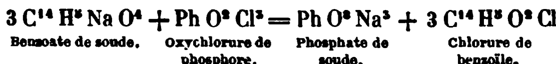
Il obtient ainsi, avec la plus grande facilité, des quantités considérables d'un produit très-pur. En effet, le chloroxyde ou l'oxychlorure de phosphore, préparé de cette manière, est un liquide incolore, très-limpide, fumant, ayant une densité de 1,7 à + 12° et entrant en ébullition entre + 112° et + 115° ; mis en contact avec l'eau, il tombe au fond, et se dissout ensuite en développant beaucoup de chaleur et en se décomposant en acides chlorhydrique et phosphorique. Toutes ces propriétés sont une garantie de la pureté du produit, et partant de la bonté du procédé. Voici comment M. Gerhardt procède pour avoir les anhydrides des acides monobasiques : il fait agir de l'oxychlorure de phosphore, ou chlorure de phosphoryle sur un sel alcalin parfaitement sec et dont l'acide doit être monoatomique ; la réaction est généralement prompte, et, suivant sa nature, l'anhydride qui se forme se trouvera tantôt dans le produit, tantôt dans le résidu.

Les phénomènes qui accompagnent cette réaction sont assez complexes et paraissent parcourir deux phases. Pour en faciliter l'intelligence, nous emprunterons un exemple à la formation de l'anhydride acétique ; mais avant tout il importe de connaître un fait découvert par M. Cahours. Ce chimiste a montré que, lorsqu'on fait agir du perchlorure de phosphore sur un acide monobasique, on obtient un chlorure du radical de cet acide. Ainsi, par exemple :



$$C^{14}H^6O^4 + PhCl^5 = PhO^2Cl^3 + HCl + C^{14}H^5O^2Cl$$

D'après M. Gerhardt, on arrive au même résultat si l'on fait réagir l'un sur l'autre l'oxychlorure de phosphore et un sel à acide monobasique. En effet :

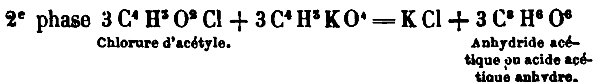


$$3\,C^{14}H^5NaO^4 + PhO^2Cl^3 = PhO^8Na^3 + 3\,C^{14}H^5O^2Cl$$

Cela admis, qu'arrivera-t-il lorsqu'on fera agir l'oxychlorure ou le chloroxyde de phosphore sur un excès d'acétate de potasse? d'abord, il se formera du *chlorure d'acétyle ;* ce produit, se trouvant en contact avec du sel non encore décomposé, donnera lieu à un phénomène de double échange, dont le résultat sera, d'une part, du chlorure de potassium, et, d'autre part, l'acide acétique anhydre représenté par la réunion de l'acétate alcalin, moins le métal, et du chlorure d'acétyle, moins le chlore :

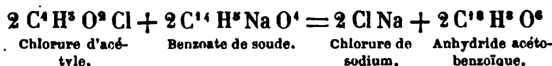


1re phase $$PhO^2Cl^3 + 3\,C^4H^3KO^4 = PhO^8K^3 + 3\,C^4H^3O^2Cl$$



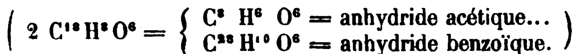
2e phase $$3\,C^4H^3O^2Cl + 3\,C^4H^3KO^4 = KCl + 3\,C^8H^6O^6$$

On conçoit que, si on remplace l'acétate de potasse par tout autre sel à acide monoatomique, et le chloroxyde de phosphore par le chlorure d'un radical organique quelconque, on obtiendra un anhydride *hybride*, passez-moi cette expression, et qui, en s'hydratant, se résoudra en deux acides monoatomiques. Exemple :



$$2\,C^4H^3O^2Cl + 2\,C^{14}H^5NaO^4 = 2\,ClNa + 2\,C^{18}H^8O^6$$

L'*anhydride acétobenzoïque*, provenant de la réunion de deux anhydrides :



$$\left(2\,C^{18}H^8O^6 = \left\{ \begin{array}{l} C^8H^6O^6 = \text{anhydride acétique...} \\ C^{28}H^{10}O^6 = \text{anhydride benzoïque.} \end{array} \right. \right)$$

se décomposera, sous l'influence de l'eau, en acide benzoïque et en acide acétique ordinaire.

Ainsi, tout acide monoatomique normal pourra devenir un anhydride par suite d'un phénomène de double échange, de même que tout acide biatomique pourra devenir anhydride par suite d'un phénomène de déshydratation : dans les deux cas, la différence entre les anhydrides et les acides normaux consistera dans une ou deux molécules d'eau de moins.

La famille des anhydrides va donc devenir aussi nombreuse que celle des acides, et même plus nombreuse, puisque chaque acide non-seulement peut engendrer son anhydride, mais, en s'associant à un autre acide, peut donner naissance à un nouvel anhydride de nature complexe : aussi M. Gerhardt a-t-il obtenu non-seulement les anhydrides *benzoïque*, *cuminique*, *acétique*, *butyrique*, *salicylique*, *nitrobenzoïque*, mais encore les anhydrides *benzocuminique*, *benzocinnamique*, *benzoacétique*, *acétocuminique*, *acétocinnamique*, *benzonitrobenzoïque*, *benzosalicylique* et *acétosalicylique*; j'ajouterai que M. Chiozza, en suivant le procédé de M. Gerhardt, a déjà obtenu les anhydres *valerique*, *pelargonique*, *caprylique* et *benzovalerique*.

La nombreuse famille des anhydrides se partage donc en deux grandes classes bien distinctes, portant chacune un cachet particulier que l'ammoniaque met au grand jour. Les *anhydrides monoatomiques* soumis à l'action de l'ammoniaque [1] donnent naissance à des *amides neutres :* depuis longtemps, M. Laurent a fait voir que les *anhydrides biatomiques*, lorsqu'ils sont soumis à l'action de l'ammoniaque, donnent des amides acides, ou ce qui revient au même, des sels ammoniacaux à acide amidé. Tous les anhydrides, quelle que soit leur nature, passent à l'état d'acides normaux dès qu'on les soumet à l'action de l'eau.

Maintenant que nous avons envisagé la question au point de vue général, arrivons à la préparation spéciale de l'*acide acétique anhydre.*

On introduit dans une cornue tubulée de l'acétate de potasse fondu, et à l'aide d'un tube effilé fixé dans la tubulure, on y fait arriver goutte à goutte du chloroxyde de phosphore; le mélange se chauffe assez pour que sans intervention de chaleur extérieure, un liquide passe dans le récipient. Ce liquide, qui n'est autre que de l'acide acétique anhydre, doit être redistillé trois à quatre fois sur de l'acétate de potasse fondu : finalement on rectifie le produit seul, en rejetant la petite quantité de liquide qui passe avant $+137°,5$, et l'on ne recueille que ce qui distille à cette même

1. En opérant avec de l'*aniline*, on obtient des *anilides* neutres. M. Gerhardt a préparé ainsi l'*acétanilide* et la *butyranilide ;* M. Chiozza a préparé la *valéranilide.*

température. Par ce procédé M. Gerhardt obtient environ 100 grammes d'acide acétique anhydre pur, en employant 400 grammes d'acétate de potasse, et 150 grammes de chloroxyde de phosphore.

« L'acide acétique anhydre, ou l'anhydride acétique, se pré« sente sous la forme d'un liquide parfaitement incolore, très« mobile, très-refringent, d'une odeur extrêmement forte, ana« logue à celle de l'acide acétique hydraté, mais plus vive, et « rappelant en même temps celle des fleurs d'aubépine : sa den« sité à + 20°,5 est égale à 1,073, c'est-à-dire sensiblement la « même que celle de l'acide acétique hydraté au maximum de « densité. Il bout d'une manière constante à + 137°,5, sous la « pression de 750 millimètres. Sa vapeur irrite vivement les yeux.

« L'anhydride acétique ne se mélange pas immédiatement avec « l'eau : lorsqu'on le verse dans ce liquide, il tombe au fond sous « la forme de gouttes oléagineuses qui ne finissent par s'y dis« soudre que si l'on agite le mélange pendant quelque temps, ou « qu'on le chauffe légèrement. » (Gerhardt).

L'acide acétique normal se combine avec les bases et forme les *acétates*. Parmi tous ces sels, nous ne trouvons que les sels à base d'oxyde de plomb, d'oxyde de cuivre, d'alumine et à base alcaline, qui méritent d'attirer notre attention.

On connaît 4 *acétates de plomb*.

1° Acétate neutre.......	=	$PbO, C^4H^3O^3$	$+ 3$ aq.
2° Acétate sesquibasique.	=	$(PbO)^3, (C^4H^3O^3)^2$	$+$ aq.
3° Acétate tribasique....	=	$(PbO)^3, C^4H^3O^3$	$+$ aq.
4° Acétate sexbasique...	=	$(PbO)^6, C^4H^3O^3$	

L'acétate neutre et l'acétate tribasique sont les seuls employés. On prépare l'*acétate neutre de plomb* (*sel de saturne*), en faisant agir de l'acide acétique sur de la litharge (protoxyde de plomb); ou bien, en exposant à l'air un mélange d'acide acétique et de plomb. Ce métal, sous l'influence de l'acide, absorbe rapidement l'oxygène de l'air, et se change en un oxyde qui se combine alors avec l'acide acétique : les liqueurs convenablement évaporées, laissent bientôt cristalliser de l'*acétate neutre de plomb*.

Ce sel est sous forme de prismes droits rhomboïdaux terminés par des sommets dièdres. Il a une saveur sucrée qui devient astringente et métallique. Il s'effleurit à l'air, devient anhydre à + 100°, et subit la fusion ignée vers + 190°. Chauffé davantage,

il perd une portion de son acide acétique, et devient acétate sesquibasique.

L'acétate neutre de plomb se dissout dans $\frac{7}{10}$ de son poids d'eau froide, et dans 8 parties d'alcool. La dissolution aqueuse d'acétate de plomb est parfaitement neutre, mais comme elle absorbe un peu d'acide carbonique de l'air, elle devient légèrement acide, en déposant une faible quantité de carbonate de plomb

Lorsqu'on verse à froid, dans un excès d'ammoniaque, une dissolution d'acétate neutre de plomb, il se forme un précipité blanc insoluble d'*acétate sexbasique;* et lorsqu'on fait bouillir la même dissolution avec une quantité d'oxyde de plomb égale à celle que l'acétate neutre renferme, on obtient une liqueur qui donne de longues aiguilles soyeuses d'*acétate tribasique*[1].

L'acétate neutre est employé dans la teinture. L'acétate tribasique est employé dans les recherches de chimie organique, pour précipiter les dissolutions gommeuses, albumineuses et extractives, ou pour isoler certains acides, que l'acétate neutre ne précipite pas.

On emploie en médecine, sous le nom d'*extrait de saturne*, ou d'*eau blanche*, une liqueur que l'on prépare en digérant 1 partie de litharge dans 3 $\frac{1}{2}$ parties d'eau où se trouvent dissoutes 2 parties d'acétate neutre de plomb. On peut considérer l'*extrait de saturne* comme une dissolution d'acétate sesquibasique et tribasique.

Les dissolutions des sous-acétates de plomb ont une réaction alcaline très-marquée. L'acide carbonique y détermine une précipitation de carbonate de plomb (XVIIIe *leçon*, p. 659), et une formation d'acétate neutre.

L'acide acétique en se combinant avec le byoxyde de cuivre, donne naissance à 4 sels différents.

1° Acétate neutre de cuivre..... = $CuO, C^4H^3O^3 + aq.$
2° Acétate sesquibasique de cuiv. = $(CuO)^3, (C^4H^3O^3)^2$
3° Acétate bibasique.......... = $(CuO)^2, C^4H^3O^3 + 6aq.$
4° Acétate tribasique.......... = $(CuO)^3, C^4H^3O^3$

Le *verdet* du commerce est l'*acétate neutre de cuivre;* on le prépare en dissolvant le bioxyde de ce métal, ou bien l'acétate bibasique, dans l'acide acétique. La dissolution évaporée à chaud, dépose des prismes rhomboïdaux verts, contenant un équivalent

1. On prépare encore l'acétate tribasique, en faisant digérer dans 30 parties d'eau, 7 parties de litharge avec 10 parties d'acétate neutre de plomb.

d'eau d'hydratation ; quand elle est évaporée à une basse température, les cristaux sont bleus, et renferment 5 équivalents d'eau.

L'*acétate neutre de cuivre* est soluble dans 5 parties d'eau bouillante, et peu soluble dans l'alcool. Il est efflorescent, se décompose par la distillation, et donne de l'acétone, de l'acide acétique très-concentré, une petite quantité de gaz, et un résidu de cuivre très-divisé. Bouilli avec du sucre de canne, il se décompose et laisse précipiter du protoxyde de cuivre (Cu^{2}O) ; la décomposition est presque instantanée, si l'on opère avec du glucose.

Le *verdet* est employé dans la teinture en noir sur laine. Il est toxique comme tous les sels de cuivre.

On appelle communément *vert-de-gris* l'*acétate bibasique de cuivre* [1]. On le prépare dans le midi de la France, en oxydant à l'air des plaques de cuivre mouillées avec du vinaigre, ou préalablement abandonnées au contact de marc de raisin, qui éprouve la fermentation acide. Le métal se recouvre ainsi d'une couche bleue verdâtre d'acétate bibasique.

Ce sel traité par l'eau, se décompose en acétate tribasique qui prend la forme de paillettes cristallines insolubles, en acétate neutre et en acétate sesquibasique, qui tous les deux restent dissous.

Le *vert-de-gris* est employé aux mêmes usages que le *verdet*, et il est aussi toxique que ce dernier.

L'*acétate d'alumine* est connu généralement sous le nom de *mordant de rouge des indienneurs*. Ce sel est d'une grande importance dans l'impression sur toile.

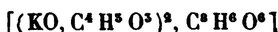
On le prépare en ajoutant à une dissolution d'acétate neutre de plomb, une autre dissolution de sulfate d'alumine, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Le liquide qui renferme l'acétate d'alumine, est évaporé dans le vide pour en isoler le sel: si on l'évaporait à l'air libre, il se dégagerait de l'acide acétique.

L'acétate d'alumine est incristallisable, et a l'aspect d'une masse gommeuse : sa dissolution bouillie avec du sel marin, du sulfate de potasse ou de l'alun, se trouble pour redevenir limpide, en se refroidissant : c'est pourquoi les indienneurs n'emploient jamais ce sel à chaud ; ils trouvent qu'appliqué à froid par impression, les couleurs sont plus nourries et plus vives.

On appelait anciennement *terre foliée de tartre* le corps que

1. On appelle aussi *vert-de-gris* le produit de l'action de l'air sur le cuivre (voir XVIIIe *leçon*, page 639).

nous appelons aujourd'hui *acétate de potasse*. Ce sel est neutre; il a un aspect gras et foliacé; il est très-déliquescent et soluble dans l'eau et l'alcool. Dissous dans un excès d'acide acétique, il devient *biacétate*. Ce nouveau sel, soumis à la distillation, donne de l'acide acétique cristallisable. On avait cru, dans le temps, que les acides monoatomiques ne formaient jamais de sels acides : la découverte du *biacétate de potasse* [KO, HO, $(C^4H^3O^3)^2$], due à M. Thompson, infirme cette opinion. M. Gerhardt en faisant agir le potassium sur l'anhydride acétique, ou bien encore en faisant agir cet anhydride sur l'acétate de potasse fondu, a obtenu, à son tour, le biacétate de potasse anhydre, dont la composition n'est en désaccord avec aucune théorie : en effet cette nouvelle substance a la composition qui est propre à une combinaison d'*anhydride acétique* avec de l'acétate de potasse ordinaire.



$$[(KO, C^4H^3O^3)^2, C^8H^6O^6]$$

L'acétate de potasse normal est une substance qui intéresse les chimistes, parce qu'elle concourt à la préparation d'un produit qui a donné l'occasion à M. Bunsen de faire un des travaux les plus remarquables de la chimie moderne.

Lorsqu'on distille un mélange de parties égales d'acide arsénieux et d'acétate de potasse anhydre, on obtient un liquide fétide, spontanément inflammable, que l'on connaît depuis longtemps sous le nom de *liqueur fumante de Cadet*.

M. Bunsen a démontré que ce produit est l'oxyde d'un radical qu'il appelle *cacodyle*.

Il ne s'agit pas ici d'un radical hypothétique imaginé pour faciliter des rapprochements ou expliquer des phénomènes, mais d'un radical qui est aussi réel que le cyanogène, et qui joue le rôle d'un métal.

Aussi connaît-on le cacodyle à l'état isolé, et quelle que soit la nature de ses combinaisons, il n'y est pas plus dissimulé que le cyanogène, je dirai plus, que les métaux ne le sont dans les leurs.

Il est inutile de vous entretenir de ce corps étrange et de ces nombreux dérivés. Ils n'ont, à vrai dire, qu'un intérêt purement et exclusivement scientifique [1]. Leur faculté toxique, leur difficile préparation et leur maniement dangereux ont empêché d'en faire

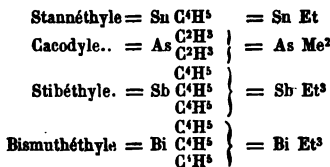
1. L'importance scientifique du cacodyle, est devenue encore plus grande dans ces derniers temps, par suite de la découverte du *stibéthyle*, faite par MM. Loewig et

l'objet d'une étude plus approfondie que celle qu'en a faite M. Bunsen. (Voir les *Annales de Chimie et de Physique*, t. IV, page 167, et t. VIII page 356 troisième série.)

La série que vous voyez inscrite au tableau suivant vous donnera une idée de l'importance scientifique de ce radical.

Schweizer, du *bismuthéthyle* faite par M. Breed, et du *stannéthyle* faite par MM. Cahours, et Riche.

Le *stibéthyle* et le *bismuthéthyle* sont à l'*antimoine* et au *bismuth*, ce que le *stannéthyle* est à l'étain, ce que le *cacodyle* est à l'*arsenic*. Dans ces quatre corps on trouve une molécule de métal combinée avec une ou plusieurs molécules organiques. Ces combinaisons sont de véritables radicaux. Ainsi le *stannéthyle* serait composé d'une molécule d'*éthyle* $C^4 H^5$, et d'une molécule d'étain ; le *cacodyle* serait formé de deux molécules de *méthyle* $C^2 H^3$, et d'une molécule d'*arsenic* : le *stibéthyle* et le *bismuthéthyle* d'une molécule d'antimoine ou de bismuth, et de 3 molécules d'*éthyle*.

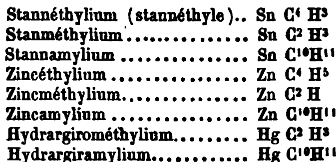


Stannéthyle	= Sn C^4H^5		= Sn Et
Cacodyle..	= As	C^2H^3, C^2H^3	= As Me^2
Stibéthyle.	= Sb	C^4H^5, C^4H^5, C^4H^5	= Sb Et^3
Bismuthéthyle	= Bi	C^4H^5, C^4H^5, C^4H^5	= Bi Et^3

Dans ces derniers temps M. Frankland a découvert plusieurs autres radicaux par un procédé qui mérite d'être signalé.

Il introduit dans un tube en verre de l'éther iodhydrique tiré de l'alcool (iodure d'éthyle $C^4 H^5 I$), ou bien de l'éther iodhydrique préparé avec l'esprit de bois (iodure de méthyle $C^2 H^3 I$), ou bien encore de l'éther iodhydrique obtenu au moyen de l'huile de pomme de terre (iodure d'amyle $C^{10} H^{11} I$) : il y introduit en même temps de l'étain, ou du zinc, ou du mercure : il bouche à la lampe ce tube, et il l'expose tantôt à l'action simultanée de la lumière, et de la chaleur, tantôt à l'une seulement de ces actions.

M. Frankland obtient ainsi le stannéthyle de MM. Cahours et Riche, et plusieurs autres radicaux homologues dont voici la liste :



Stannéthylium (stannéthyle)..	Sn $C^4 H^3$
Stanméthylium...............	Sn $C^2 H^3$
Stannamylium................	Sn $C^{10}H^{11}$
Zincéthylium.................	Zn $C^4 H^5$
Zincméthylium...............	Zn C^2 H
Zincamylium.................	Zn $C^{10}H^{11}$
Hydrargirométhylium.........	Hg $C^2 H^3$
Hydrargiramylium............	Hg $C^{10}H^{11}$

Inutile de dire que tous ces radicaux, étant homologues du cacodyle, et de ses congénères, se prêtent à la formation de composés binaires et salins, de même qu'ils se prêtent à des échanges et à des doubles décompositions : en un mot, ils se comportent comme un métal.

D'après le même chimiste, il paraîtrait que le fer, le chrome, le manganèse, le

SÉRIE CACODYLIQUE.

Cacodyle..............................	C^4H^6As
Protoxyde de cacodyle..................	C^4H^6AsO
Bioxyde de cacodyle...................	$C^4H^6AsO^2$
Acide cacodylique.....................	$C^4H^6AsO^3$
Sels à base de protoxyde de cacodyle....	C^4H^6AsO,A
Cacodylates...........................	$MO, C^4H^6AsO^3$
Sulfure de cacodyle...................	C^4H^6AsS [1]
Sulfures doubles de cacodyle et d'un métal.	MS, C^4H^6AsS
Chlorure de cacodyle..................	C^4H^6AsCl [1]
Chlorur. doubles de cacodyle et d'un métal.	MCl,C^4H^6AsCl
Oxychlorure de cacodyle...............	$C^4H^6AsO,3C^4H^6AsCl$

Après l'acide acétique, l'*esprit de bois* est le plus important des produits que donne le bois lorsqu'il est soumis à la distillation. A vrai dire, le corps connu sous le nom d'*esprit de bois*, d'*alcool de bois*, d'*alcool méthylique*, se trouve, du moins en grande partie, mêlé avec l'acide pyroligneux, sous forme d'une combinaison qui paraît participer de la nature des *éthers composés*. En effet, lorsqu'on rectifie de l'*acide pyroligneux brut*, on obtient au commencement, un liquide jaune plus léger que l'eau et

cadmium, l'arsenic, l'antimoine peuvent servir à la formation de composés analogues.

M. Loewig a aussi trouvé un nombre considérable de stannéthyles, dont la constitution est telle que si, par la pensée, on mettait du carbone à la place de l'étain, et de l'hydrogène à la place de l'éthyle (C^4H^5), on aurait des radicaux appartenant à des séries autres que celle de l'éthyle. Voici en effet les nouveaux stannéthyles, et ce qu'ils deviendraient, par suite de ce remplacement idéal.

1° — $Sn^2 Et^2$ remplacés par $C^2 H^2$ = Méthylène.
2° — $Sn^4 Et^4$ ......id..... $C^4 H^4$ = Élayle.
3° — $Sn^4 Et^3$ ......id..... $C^4 H^3$ = Acétyle.
4° — $Sn^2 Et^3$ ......id..... $C^2 H^3$ = Méthyle.
5° — $Sn^4 Et^5$ ......id..... $C^4 H^5$ = Éthyle.

Aussi appelle-t-il :

Méthylénestannéthyle le radical $Sn^2 Et^2$
Élaylstannéthyle........id.... $Sn^4 Et^4$
Acéstannéthyle..........id.... $Sn^4 Et^3$
Méthylstannéthyle.......id.... $Sn^2 Et^3$
Éthylssannéthyle ....id.... $Sn^4 Et^5$

Quoi qu'il en soit de cette théorie, toujours est-il que tous ses composés se rattachent au cacodyle par leurs fonctions chimiques, leur rôle ne diffère aucunement de celui des métaux, et chacun d'eux peut devenir une source abondante de combinaisons nettement définies.

1. Cette série peut être augmentée du séléniure, du tellurure, des séléniures et tellurures doubles, du bromure, iodure, fluorure, cyanure simples et doubles.

doué d'une odeur éthérée. Ce liquide, mis en contact avec la chaux, se décompose, dégage le véritable esprit de bois et forme de l'acétate de chaux. L'éther acétique ordinaire, qui serait soumis à la même action, ne se comporterait pas autrement : il se formerait, d'une part, de l'acétate de chaux, et, d'autre part, de l'alcool. Dans le cas qui nous occupe, on obtient de l'esprit de bois, qui est un alcool lui-même. Il semble donc probable que cette substance se trouve, sous forme d'éther composé, parmi les produits liquides de la distillation du bois, et non pas telle qu'on la connaît sous son nom ordinaire.

Pour avoir l'*alcool méthylique* pur, on mêle l'esprit de bois du commerce avec le double de son poids de chlorure de calcium fondu et pulvérisé. L'alcool méthylique forme, avec ce corps, une combinaison cristalline qui résiste à une température de + 100° sans se décomposer : on la chauffe au bain-marie pour distiller la majeure partie des produits étrangers qui l'accompagnent. Le résidu (combinaison de chlorure de calcium et d'alcool méthylique), mêlé avec de l'eau, se décompose. En distillant le mélange aqueux, on obtient l'alcool méthylique, qu'on n'aura plus qu'à distiller sur de la chaux vive pour l'avoir pur et anhydre.

L'alcool méthylique, ou esprit de bois, est un liquide incolore doué d'une odeur à la fois éthérée et alcoolique : sa saveur rappelle celle de l'alcool, mais elle est plus brûlante; sa densité est 0,798; celle de sa vapeur est 1,12. Il bout à + 66°, et son ébullition n'est paisible qu'autant que l'on met au fond du vase distillatoire une certaine quantité de mercure; il brûle avec une flamme bleue; sa composition est représentée par la formule $C^2 H^4 O^2$, formule qui correspond à 4 volumes de vapeur.

L'alcool méthylique dissout facilement les alcalis et donne naissance, avec la barite anhydre, à une combinaison cristalline formée d'un équivalent de chaque corps. En général, il a les mêmes propriétés dissolvantes que l'alcool.

L'histoire chimique de l'alcool méthylique serait aussi longue que celle de l'alcool ordinaire ; mais on la résume en disant que, puisque ces deux corps sont homologues, il suffit de se rappeler l'histoire de l'un pour savoir l'histoire de l'autre. Remplacez, par la pensée, l'hydrogène carboné $C^4 H^4$ par l'hydrogène carboné $C^2 H^2$, vous transformerez la *série éthylique* en *série méthylique*. Voyez plutôt le tableau suivant, qui, au surplus, vous dira combien MM. Dumas et Péligot ont eu raison de considérer l'esprit de bois comme un véritable alcool.

Principaux termes de la série éthylique.		Principaux termes de la série méthylique.	
Hydrogène carboné..	C^4H^4	Hydrogène carboné.....	C^2H^2 ?
Alcool ordinaire....	$C^4H^6O^2$	Alcool méthylique (esprit de bois).............	$C^2H^4O^2$
Aldéhyde éthylique.	$C^4H^4O^2$	Aldéhyde méthylique..	$C^2H^2O^2$?
Acide acétique......	$C^4H^4O^4$	Acide formique........	$C^2H^2O^4$
Éther éthylique.....	C^4H^5O	Éther méthylique......	C^2H^3O
Éthers composés à hydracide........	C^4H^5X [1]	Éthers composés à hydracide.............	C^2H^3X
Éthers composés neutres à oxacide.....	C^4H^5O,A [2]	Éthers composés neutres à oxacide...........	C^2H^3O,A
Acides viniques.....	$C^4H^5O,A+A,HO$	Acides viniques........	$C^2H^3O,A+A,HO$

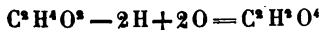
Quelques termes de la série méthylique n'ont pas encore été isolés : tels sont l'hydrogène carboné C^2H^2 (méthylène), et l'aldéhyde méthylique $C^2H^2O^2$. Mais de ce que l'hydrogène bicarboné peut être tiré de l'alcool normal, on ne peut pas conclure qu'il y préexiste (*leçon* XXIVe, p. 99) ; il est donc également probable que C^2H^2 ne préexiste pas non plus dans l'esprit de bois. Si, dans la construction des séries, ces hydrogènes carbonés figurent comme les premiers termes et représentent les molécules fondamentales, c'est plutôt pour faire saisir des relations que pour exprimer un fait matériel. Les différentes théories que l'on a proposées tour à tour sur la constitution de l'alcool le montrent assez. Si l'on avait la preuve que l'hydrogène bicarboné, qui, par un artifice quelconque, aurait été transformé en alcool, conserve encore son individualité, il n'y aurait plus qu'une seule théorie possible : ce serait celle que l'on désigne sous le nom de ***théorie de l'hydrogène bicarboné***.

De même que l'alcool ordinaire, soumis à l'influence des actions oxydantes, se transforme en acide acétique, de même l'esprit de bois se transforme en acide formique. L'allure des phénomènes est la même dans les deux cas. Qu'on enlève, par la pensée, aux deux alcools deux molécules d'hydrogène et qu'on leur en donne autant d'oxygène, on aura l'*acide acétique* et l'*acide formique*.



$$C^4H^6O^2 - 2H + 2O = C^4H^4O^4$$

Alcool. Ac. acétique.



$$C^2H^4O^2 - 2H + 2O = C^2H^2O^4$$

Esprit de bois. Ac. formique.

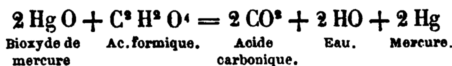
Cependant, on ne se sert pas d'esprit de bois lorsqu'on veut

1. X = S... Cl... Br... I..., etc.
2. A = acide anhydre.

préparer l'acide formique en grande quantité. Dans ce cas, on dissout 1 partie de sucre dans 5 parties d'eau, on ajoute à la dissolution 3 parties d'acide sulfurique, et l'on introduit le mélange dans un alambic, où doivent se trouver 3 parties de peroxyde de manganèse en poudre très-fine : une effervescence se manifeste aussitôt, occasionnée par un dégagement d'acide carbonique ; elle est si tumultueuse, que le mélange même, s'il occupe à peine le dixième de la cucurbite, peut déborder. Dès que l'effervescence diminue, on ajuste le chapiteau et l'on distille jusqu'à ce que l'on ait obtenu environ la moitié du volume de l'eau introduite. Le produit de la distillation est de l'acide formique très-aqueux. On le sature par du lait de chaux et on le fait évaporer. Le formiate de chaux qu'on obtient ainsi sous forme de croûtes cristallines, étant distillé avec de l'acide sulfurique, donne de l'acide formique qui n'est pas encore à son maximum de concentration. Pour l'avoir dans cet état, on sature à chaud l'acide formique avec du carbonate de plomb : par le refroidissement, il se dépose du formiate de plomb. Ce sel, desséché à + 120°, donne de l'*acide formique très-pur*, si, après l'avoir introduit dans un tube, on le chauffe légèrement et si l'on fait arriver dans ce tube un courant d'hydrogène sulfuré.

L'*acide formique monohydraté* est un liquide incolore fumant, d'une odeur pénétrante, cristallisable au-dessous de 0° en belles lames micacées ; sa densité est 1,235, celle de sa vapeur est 1,554 ; il bout à + 100°, il est inflammable à une température plus élevée, et brûle avec flamme bleue. Il est très-corrosif : une goutte, déposée sur la peau, y produit une véritable brûlure.

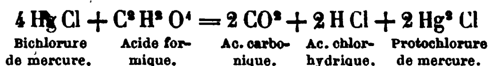
Cet acide réduit plusieurs oxydes métalliques, notamment ceux d'argent et de mercure, en donnant naissance à de l'acide carbonique. En effet, si l'on chauffe un mélange de bioxyde de mercure et d'acide formique, il se manifeste une effervescence, et la couleur rouge de l'oxyde est remplacée par la couleur noire, due à du mercure extrêmement divisé. Voici l'équation qui rend compte de ce phénomène :



$$2\,HgO + C^2H^2O^4 = 2\,CO^2 + 2\,HO + 2\,Hg$$

Si, au lieu de bioxyde de mercure, on se sert d'azotate d'argent ammoniacal, on obtient un résultat semblable. On peut même opérer avec du bichlorure de mercure ; mais alors la réaction change de forme, car au lieu d'un métal réduit, on a du protochlorure de mercure (*calomel*), et le dépôt qui se forme est

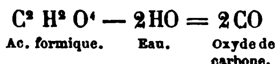
blanc au lieu d'être noir. On explique cette réaction de la manière suivante :



$$4\,HgCl + C^2H^2O^4 = 2\,CO^2 + 2\,HCl + 2\,Hg^2Cl$$

Bichlorure de mercure. — Acide formique. — Ac. carbonique. — Ac. chlorhydrique. — Protochlorure de mercure.

Si on met de l'acide formique concentré en contact avec de l'acide sulfurique, il y a dégagement d'oxyde de carbone. Cette réaction caractéristique est facile à expliquer, car si on enlève à l'acide formique les éléments de deux molécules d'eau (ce qui a lieu par l'action de l'acide sulfurique), il reste de l'oxyde de carbone.



$$C^2H^2O^4 - 2HO = 2CO$$

Ac. formique. — Eau. — Oxyde de carbone.

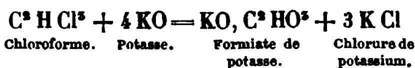
L'acide formique étant un des corps ternaires organiques, dont la constitution paraît la plus simple (oxyde de carbone et eau), il est naturel qu'il prenne naissance dans un grand nombre de réactions. Si les molécules que l'on appelle *organiques* se distinguent des molécules *minérales* par leur constitution plus complexe, on conçoit qu'en se dédoublant pour prendre des formes de plus en plus simples, elles puissent se transformer en acide formique. Aussi prépare-t-on cet acide en oxydant non-seulement le sucre, mais encore l'alcool, la matière ligneuse, la gomme, la plupart des acides organiques, et une multitude d'autres substances de nature végétale et animale : on le trouve même tout fait dans certains animaux. Les fourmis rouges en contiennent assez, pour que pendant longtemps elles aient pu seules en fournir aux chimistes. Gehelen prépara pour la première fois cet acide en distillant un mélange de fourmis rouges broyées et d'eau. Ce ne fut que beaucoup plus tard que M. Doebereiner en obtint en oxydant de l'acide tartrique et du sucre.

Il existe une substance qui, sans avoir une analogie proprement dite avec l'acide formique, paraît cependant faire partie de la même famille : on l'a appelée *chloroforme* pour faire allusion à cette espèce de parenté. Sa composition est telle qu'elle représente de l'*acide formique anhydre* dont l'oxygène aurait été remplacé par du chlore.



C^2HO^3 = acide formique anhydre.
C^2HCl^3 = chloroforme.

Lorsqu'il est soumis à l'action des alcalis, il se transforme en acide formique, et donne une formiate et un chlorure alcalin.



$$C^2HCl^3 + 4KO = KO, C^2HO^3 + 3KCl$$

Chloroforme. Potasse. Formiate de potasse. Chlorure de potassium.

D'après cela, il est naturel que je vous entretienne de cette substance à la suite de l'acide formique.

Le chloroforme a l'aspect d'un liquide très-limpide et incolore. Il est doué d'une odeur éthérée particulière, et d'une saveur douceâtre. Sa densité est 1,494 à + 17°; celle de sa vapeur est de 4,2, ce qui prouve que sa formule (C^2HCl^3) représente 4 volumes de vapeur; il entre en ébullition à + 61°; il est soluble dans l'alcool et l'éther, et il dissout à son tour le phosphore, le soufre et l'iode.

Soumis à l'action du chlore, sous l'influence des rayons solaires, il perd son hydrogène, et se transforme en un nouveau chlorure de carbone C^2Cl^4.

On connaît plusieurs moyens de le préparer. L'éther chlorhydrique de l'esprit de bois (C^2H^3Cl), par l'action simultanée de la lumière solaire et du chlore, passe à l'état de chloroforme. L'hydrogène protocarboné C^2H^4, placé dans les mêmes circonstances, produit le même résultat. Les chloracétates ($MO, C^4Cl^3O^3$), traités par un excès d'alcali, donnent du chloroforme et un carbonate alcalin. L'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, distillés avec de l'hypochlorite de chaux (chlorure de chaux), donnent naissance à leur tour à du chloroforme.

Le procédé le plus usuel pour le préparer est le suivant : on verse 35 à 40 litres d'eau dans un alambic; on chauffe cette eau à + 40°, et l'on y délaie d'abord 5 kilogrammes de chaux vive, puis 10 kilogrammes d'hypochlorite de chaux du commerce; enfin, on y verse un litre et demi d'alcool à 0,85, et après avoir ajusté le chapiteau, on chauffe le mélange jusqu'à ébullition : dès que l'opération commence, on ralentit le feu et on abandonne l'opération à elle-même; on obtient ainsi dans le récipient une liqueur, au fond de laquelle se trouve une espèce d'huile, qui est le chloroforme; on le sépare, on le lave à plusieurs reprises et on le distille sur du chlorure de calcium fondu : comme il est toujours accompagné par une faible quantité d'une substance chlorée, dont le point d'ébullition est de beaucoup supérieur à + 61°, il importe de le distiller une ou deux fois, en mettant à part les dernières portions.

Le chloroforme a acquis, dans ces derniers temps, une grande popularité par suite de son pouvoir anesthésique. On en doit la découverte à M. Soubeiran.

Il existe aussi un bromoforme (C^2HBr^3), un iodoforme (C^2HI^3), un sulfoforme (C^2HS^3).

Bien que l'acide pyroligneux soit le plus important de tous les produits de la distillation du bois, cependant le *goudron* n'est pas tout à fait sans intérêt : indépendamment de son emploi comme moyen préservateur, il est la source d'une multitude de substances, parmi lesquelles il en est deux, la *paraffine* et la *créosote*, qui doivent fixer notre attention.

Pour extraire la paraffine, on distille le goudron, qui donne des liquides de différentes densités ; on prend le plus dense pour le distiller plusieurs fois successivement et le mêler ensuite, par petites portions, avec la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré : le mélange noircit, s'échauffe et dégage de l'acide sulfureux ; on l'abandonne au repos pendant douze heures et à la température de + 50°. Au bout de ce temps, on trouve à la surface un liquide incolore formé de paraffine impure fondue ; on laisse refroidir, on enlève la paraffine figée, on l'écrase, on la lave, on la presse entre des feuilles de papier sans colle, enfin on la fait cristalliser dans l'alcool.

On obtient aussi une grande quantité de paraffine en distillant de la *cire fossile de Moldavie* (ozokerite), ou bien en distillant un mélange de cire et de chaux : le produit huileux de la distillation se solidifiant par le refroidissement, est exprimé et traité par l'alcool.

La paraffine cristallise en belles lames nacrées, fusibles vers + 47° : elle a le toucher gras, n'a ni odeur ni saveur, bout vers + 370° et brûle avec une belle flamme blanche ; elle se dissout dans 28 1/2 parties d'alcool bouillant, d'où elle se dépose presqu'en entier par le refroidissement. C'est à son indifférence pour les autres corps qu'elle doit son nom : en effet, l'acide sulfurique concentré (pourvu que la température ne dépasse pas + 100°), l'acide azotique ordinaire, le chlore, les alcalis, c'est-à-dire les corps les plus énergiques, ne l'attaquent point. Elle est composée d'hydrogène et de carbone dans les mêmes proportions que celles de l'hydrogène bicarboné (C^4H^4).

Avec la paraffine, on fait des bougies d'excellente qualité et qui peuvent remplacer celles qui sont faites en blanc de baleine, dont le prix est très-élevé.

La *créosote* présente de l'intérêt parce qu'on l'emploie pour calmer les douleurs de dents et pour rendre la viande imputrescible. Sa préparation est trop longue et trop compliquée pour que je vous en parle : je me bornerai donc à ses propriétés.

La créosote est un liquide huileux incolore, d'une odeur péné-

trante, d'une saveur très-âcre, et dont la densité est 1,037. Elle cautérise les tissus organiques et coagule l'albumine. C'est probablement à cette dernière propriété qu'elle doit son pouvoir antiseptique. Elle bout vers + 200°; elle est soluble dans l'alcool et l'éther, presque insoluble dans l'eau; sa composition est représentée par $C^{28} H^{16} O^4$.

Après avoir examiné l'action de l'air et celle de la chaleur sur le bois, nous examinerons les altérations qu'il éprouve lorsqu'il est enfoui dans la terre, et soustrait en même temps à l'action de l'air.

Il semble que nous aurions dû aborder un pareil sujet lorsque, dans la leçon précédente, nous avons parlé des altérations que le bois subit sous l'influence de l'air; mais alors nous considérions spécialement le *bois normal*, le bois proprement dit, tandis que ce que nous allons dire se rapporte autant au bois qu'à toute autre partie végétale.

On sait que, lorsqu'on traite une terre arable par une dissolution alcaline, la liqueur se fonce et tient dès lors en dissolution une matière qui, rendue libre par les acides, a les propriétés de l'*acide humique* ou *humus*. Si, après avoir épuisé l'action alcaline, on abandonne la terre à elle-même, elle pourra encore plus tard céder une nouvelle quantité d'*humus*. On n'obtient aucun de ces résultats si, avant de faire l'expérience, on calcine fortement la terre de manière à détruire toute substance organique qu'elle pourrait contenir. Il est donc évident que ce que les alcalis enlèvent à la terre arable provient de l'altération des détritus végétaux qui y sont renfermés.

On désigne sous le nom de *terreau* la matière qui communique à la terre de pareilles propriétés.

Le *terreau* des terres arables paraît donc analogue au bois qui s'est altéré sous l'influence de l'air libre. Cependant le terreau a pris naissance dans des circonstances qui ne sont pas les mêmes que celles où s'est trouvé le vieux bois. Celui-ci a éprouvé l'action libre de l'air et de l'humidité, tandis que les détritus végétaux enfouis dans la terre se sont trouvés dans un milieu généralement plus humide et où l'air n'avait pas un libre accès.

D'après M. Mulder, les acides du terreau auraient la même composition que ceux que fournit le sucre lorsqu'il est soumis à l'action de l'acide sulfurique (acide ulmique $= C^{40} H^{14} O^{12}$; acide humique $= C^{40} H^{12} O^{12}$). Quoi qu'il en soit, il est certain que les matières végétales enfouies dans la terre éprouvent cette espèce de fermentation, ou, si l'on veut, cette espèce de combustion lente, dont le résultat définitif est la production d'une substance

soluble dans les alcalis : sous cette forme, elle est absorbée par les spongioles des racines, et joue un rôle important dans la nutrition des plantes. C'est un fait bien avéré qu'une terre dépourvue de terreau est généralement stérile [1].

La *tourbe* paraît avoir la même origine que le terreau. Elle est le résultat de la décomposition spontanée de certains végétaux herbacés enfouis, et se comporte vis-à-vis des alcalis comme le *terreau* et le *bois charbonneux*. Elle aussi donne un acide humique dont la composition n'est pas constante ; elle aussi a la propriété de reproduire cet acide quand elle est exposée à l'air, et plus facilement encore quand elle est humectée avec une dissolution alcaline.

La *tourbe* se fait, pour ainsi dire, sous nos yeux, et nous ne pouvons douter de son origine. On y reconnaît facilement les débris des végétaux herbacés qui l'ont engendrée, et l'état des tourbières actuelles nous apprend assez dans quelles circonstances a eu lieu la décomposition des végétaux qui les ont formées. Il est évident que cette décomposition est le résultat de l'action simultanée de l'eau et de l'oxygène.

Les végétaux enfouis offrent des caractères qui signalent l'âge de leur enfouissement. Ceux que l'on trouve dans les terrains tertiaires, et que l'on appelle *lignites*, ont conservé leur structure et leur forme primitive ; mais leur matière est devenue friable, se pulvérise facilement et donne une poudre brune.

Les végétaux des terrains plus anciens, ceux principalement qui abondent dans les terrains de transition, et qu'on appelle les *houilles*, ont perdu leur structure végétale. Ils forment des masses

1. Le terreau ne fournit pas seulement aux racines la matière soluble dans les alcalis.

MM. Boussingault et Levy, ont fait de nombreuses analyses de l'air confiné dans la terre arable, et ils ont vu combien il est riche en gaz acide carbonique, gaz qui ne peut provenir que du terreau. Or, cet acide carbonique aspiré par les spongioles doit contribuer au développement des plantes cultivées, bien plus que la quantité presque inappréciable qu'on trouve dans l'atmosphère.

Voici les conclusions du travail de MM. Boussingault et Levy.

1° L'air renfermé dans un hectare de terre arable de 35 centimètres d'épaisseur varie de 300 à 1500 mètres cubes.

2° L'air renfermé dans un hectare de terre fumée depuis près d'un an, contient autant d'acide carbonique qu'il s'en trouve dans 18000 mètres cubes d'air atmosphérique.

3° Si la terre est récemment fumée, l'acide carbonique peut représenter celui qui est contenu dans 200000 mètres cubes d'air normal.

4° Dans le *loam* sous-sol de la forêt, il y a pour une couche de 35 cm d'épaisseur, autant d'acide carbonique, que dans 5000 mètres cubes d'air atmosphérique.

noires, brillantes, compactes ou à texture schisteuse, et donnent une poussière d'un noir plus ou moins brun.

Les *anthracites*, ou les végétaux de l'étage inférieur des terrains de transition, sont encore plus compactes que les houilles et brûlent difficilement.

Tous ces différents produits d'origine végétale sont appelés des *combustibles minéraux* à cause de leur gisement et de leurs applications.

Appartenant aux différents âges du monde, ces plantes doivent s'être altérées dans des circonstances différentes, et leurs compositions actuelles ne doivent pas être semblables. En effet, l'anthracite renferme plus de carbone et moins d'oxygène et d'hydrogène que la houille; celle-ci est dans le même cas relativement au lignite.

Voici un tableau extrait d'un travail de M. Regnault sur ce sujet.

Désignation des combustibles minéraux.	COMPOSITION.			
	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène, et azote.	Cendres.
Anthracite	92,56	3,33	2,53	1,58
Houille grasse et dure	89,27	4,85	4,47	1,41
Houille grasse maréchale	87,45	5,14	5,63	1,78
Houille grasse à longue flamme	83,75	5,66	8,04	2,55
Houille maigre à longue flamme	76,48	5,23	16,01	2,28
Lignite	70,49	5,59	18,93	4,99

Malgré les caractères qui séparent ces différentes espèces de combustibles, il semble cependant qu'il existe entre eux une sorte de filiation. En effet, dans les *lignites*, dont la formation se rapproche le plus de l'époque actuelle, on trouve encore des parties qui présentent des traces d'organisation végétale et qui lient ces combustibles aux *bois fossiles* et aux *tourbes*, tandis que d'autres lignites ont une grande analogie, par leur aspect, avec les houilles proprement dites. Par la seule inspection, on peut constater dans les combustibles fossiles un passage graduel des *substances ligneuses* aux *anthracites*, qui sont formées presque exclusivement de carbone.

On trouve encore, dans les terrains tertiaires, des combustibles minéraux très-fusibles dont le gisement est analogue à celui des lignites : on les désigne sous le nom de *bitumes*. Quelquefois ils imprégnent des couches de schiste ou de grès appartenant aux divers étages géologiques. On pense qu'ils proviennent de la décomposition que la chaleur a fait éprouver à d'autres combustibles

contenus dans le sein de la terre [1]. Sous le rapport de leur composition, ils se distinguent des autres combustibles minéraux par leur richesse en hydrogène.

De tous ces combustibles, la houille est le plus employé. En effet, les lignites, dont la température de combustion est peu élevée, ne servent guère qu'aux évaporations, au chauffage des chaudières, à la cuisson de la chaux et des briques, et au chauffage domestique. Il en est de même des anthracites; toutefois, comme elles développent une chaleur énorme quand leur combustion s'opère dans des circonstances convenables, elles peuvent être encore employées avec avantage pour fondre les minerais de fer dans les hauts-fourneaux.

Mais les houilles, par suite de leur variété et de la propriété qu'ont plusieurs d'entre elles de brûler avec flamme, sont très-propres aux opérations métallurgiques et servent également à la préparation du coke et à celle du gaz d'éclairage, de sorte que leur consommation est infiniment supérieure à celle des anthracites et des lignites réunies [2].

Nous dirons donc quelques mots sur les propriétés techniques particulières aux différentes houilles, sur la carbonisation de ces dernières et sur leur emploi pour la fabrication du gaz d'éclairage.

Les houilles, d'après leurs applications, peuvent être divisées en quatre groupes :

1° Les houilles *grasses dures*.
2° Les houilles *grasses maréchales*.
3° Les houilles *grasses à longue flamme*.
4° Les houilles *maigres à longue flamme*.

Les houilles *grasses et dures* sont surtout employées pour la fabrication du *coke*, qui, étant peu boursouflé, dense et doué d'une forte cohésion, est fort recherché pour les hauts-fourneaux. Ces houilles sont les plus estimées pour les opérations métallurgiques qui demandent un feu vif et soutenu.

Les houilles *maréchales* sont d'un beau noir, présentent un éclat gras caractéristique et sont ordinairement fragiles. Elles

1. Quelques bitumes renferment beaucoup d'azote, sont très-fétides, et donnent, par la distillation, des quantités considérables de carbonate d'ammoniaque. On suppose qu'ils proviennent de la putréfaction des substances animales, principalement des poissons.

2. M. le général Morin en comparant les prix des différents bois de chauffage, les a trouvés équivalents en ce sens qu'ils sont en raison du pouvoir calorifique de chaque espèce de combustible. La houille seule fait exception à cette règle, et jouit à cet égard d'un avantage considérable sur tous les bois de chauffage.

conviennent surtout pour la forge et pour le chauffage des fours à réverbère à haute température. Leur coke est très-boursouflé et a un aspect métalloïde.

Les houilles *grasses à longue flamme* conviennent parfaitement pour la fabrication du gaz d'éclairage, parce qu'elles fournissent beaucoup de produits gazeux chargés de carbure d'hydrogène en quantité suffisante pour assurer leur pouvoir éclairant. Elles sont aussi très-recherchées pour les fourneaux à réverbère, quand il faut donner un coup de feu très-vif. On les préfère aussi pour le chauffage domestique. Leur coke est très-boursouflé et convient moins pour les applications métallurgiques que le coke compacte et dur.

Les houilles *maigres à longue flamme* ont une température de combustion bien inférieure à celle des groupes précédents. Elles conviennent peu aux opérations métallurgiques, mais elles suffisent pour le chauffage des chaudières à vapeur et pour tous les usages qui n'exigent pas une température très-élevée. Leur coke est à peine fritté et n'a point de consistance.

Presque toutes les houilles sont associées à de la *pyrite de fer*, matière qui nuit beaucoup à leur qualité. La pyrite se trouve disséminée en petits cristaux entre les feuillets du combustible. Par le contact de l'air humide, elle se change en sulfate, augmente de volume et fait tomber la houille en poussière. Quand ce phénomène a lieu dans l'intérieur des mines, le dégagement de chaleur provenant de l'oxydation peut être tel que la houille prenne feu. Les houilles très-pyriteuses ne peuvent servir qu'à un petit nombre d'usages, parce que le soufre qu'elles renferment corrode les métaux avec lesquels le combustible est en contact, ou en altère les qualités.

La carbonisation de la houille exige beaucoup moins de soins que celle du bois, parce que le coke brûle moins facilement que le charbon ordinaire.

Les procédés employés varient suivant la nature de la houille, et s'exécutent soit en plein air, soit dans les fours.

La carbonisation en plein air rappelle jusqu'à un certain point le *procédé des forêts*, et on la pratique spécialement dans le voisinage des mines. Dans le Staffordshire, par exemple, on érige avec des briques une cheminée ayant une grande quantité de jours et autour de laquelle on entasse de la houille ; on a soin de mettre les plus gros morceaux autour de la cheminée même où l'on commence le feu tout d'abord, et pour que la combustion ne soit pas trop rapide, on recouvre le tas avec du poussier de houille ou de coke ; toutefois on ménage des ouvertures qu'on

ferme ou qu'on ouvre à volonté, de manière à ralentir ou à accélérer l'opération. Lorsque la carbonisation est achevée, on éteint le coke avec de l'eau qu'on verse par les trous pratiqués dans la partie supérieure des meules.

Dans le sud du pays de Galles, on construit avec la houille un tas rectangulaire d'une grande longueur, au milieu duquel se trouvent les plus gros morceaux. Le feu est allumé quelquefois à une des extrémités, et souvent dans plusieurs points à la fois. Le tas est recouvert de menue houille, et lorsqu'il est prêt à être complétement embrasé, on achève de le couvrir avec du poussier et des cendres provenant des opérations précédentes, afin que le coke ne continue pas à brûler par le contact de l'air ; enfin, on l'éteint tout à fait avec de l'eau.

Dans le bassin de la Loire, on donne ordinairement aux tas la forme prismatique, à peu près comme des piles à boulets, si ce n'est qu'ils sont tronqués au sommet. Dans l'intérieur et dans tous les sens, on y ménage des canaux et des cheminées verticales qui servent à la circulation de l'air. Les plus gros morceaux de houille sont placés à l'intérieur, les menus à l'extérieur, le poussier forme la couverte.

Le coke préparé dans le bassin de la Loire est en très-gros morceaux en forme de choufleurs, d'un gris d'acier métallique et de très-bonne qualité. On évalue à 170000 quintaux métriques la quantité de coke fabriquée annuellement par cette méthode dans le seul arrondissement de Saint-Étienne.

On fabrique aussi du coke en soumettant la houille à une combustion incomplète dans des fours, où l'on règle l'arrivée de l'air de façon à diminuer la perte du combustible que l'on cherche. C'est ordinairement de la houille menue que l'on carbonise dans des fours qui rappellent ceux des boulangers, à cela près qu'ils ont une cheminée dans l'intérieur.

Dans quelques localités de l'Allemagne, on carbonise la houille dans des fours qui peuvent être comparés à une grande cornue tubulée, dont le ventre, à fond plat, est percé d'ouvreaux, plus d'une porte pour introduire la houille. La tubulure est une courte cheminée que l'on ferme au besoin avec une plaque métallique ; le col est un tuyau en fonte qui conduit les produits de la distillation à un condensateur en bois ou en maçonnerie. On a soin de mettre au commencement de chaque charge un lit de menu bois dans le fond du fourneau, afin de pouvoir déterminer facilement l'inflammation de la houille.

Enfin, on se procure du coke en chauffant la houille dans des cylindres. Le produit principal que l'on obtient par ce procédé

est le gaz d'éclairage ; le coke n'est qu'un produit accessoire : il est léger et ne convient que pour le chauffage domestique.

Arrivons à une des plus belles applications de la houille : la *fabrication du gaz d'éclairage*.

Lebon, ingénieur français, eut en 1799 l'idée de faire servir à l'éclairage les fluides élastiques inflammables qui se dégagent, pendant la distillation sèche du bois, de la houille et de plusieurs matières grasses. Cette découverte, n'ayant pas été appréciée en France, tomba dans l'oubli ; mais les Anglais s'en emparèrent, et, en 1812, une grande partie de Londres était déjà éclairée par ce moyen. Ce n'est qu'en 1820 que Paris a éclairé un de ses quartiers (celui du Luxembourg) par le gaz extrait de la houille. A partir de cette époque, ce moyen d'éclairage a été adopté successivement par presque toutes les villes.

La houille est, de toutes les matières, celle qui s'emploie le plus avantageusement pour cette fabrication ; son prix est modéré ; le coke, qu'elle laisse comme résidu, a presque autant de valeur que la houille elle-même, et les produits ammoniacaux des eaux de condensation paient les frais de l'épuration du gaz.

Les houilles qui conviennent le mieux pour la fabrication du gaz sont les *houilles grasses à longue flamme*. Celles de Mons ou de Commentry, qu'on emploie généralement à Paris, donnent en moyenne 23 mètres cubes de gaz pour 100 kilogrammes. On en obtient un plus grand volume en faisant usage de la houille de Saint-Étienne, mais le gaz est plus sulfuré.

La distillation de la houille s'opère dans des cornues de fonte ou d'argile, placées en nombre de deux, de trois ou de cinq au-dessus d'un seul foyer. Chaque cornue est surmontée par un tube qui sert au dégagement du gaz ; l'orifice par lequel on charge la houille se ferme à l'aide d'un obturateur en fonte.

Pour obtenir le maximum du gaz le plus éclairant, il faut que, pendant la durée de la distillation, la température soit régulière et entretenue au rouge cerise clair. Si elle est plus élevée, le gaz qui se forme abandonne une partie de son carbone et devient moins éclairant ; si, au contraire, la température est trop basse, il se produit beaucoup de carbures d'hydrogène condensables qui se mêlent au goudron, et l'on obtient moins de gaz.

Au sortir de la cornue, le gaz se compose d'hydrogène protocarboné et bicarboné, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'azote, d'hydrogène, de matières huileuses condensables, de produits ammoniacaux et sulfurés, et de substances goudronneuses. Si on le brûlait dans cet état, il répandrait une odeur très-désagréable : quelques produits de sa combustion seraient

même nuisibles. Il importe donc de le purifier. A cet effet, on le dirige dans le *barillet*, sorte de cylindre contenant de l'eau où plonge le tube abducteur jusqu'à la profondeur de 2 à 3 centimètres. Cette disposition a pour objet d'intercepter la communication entre l'intérieur des cornues et le reste de l'appareil. Il s'opère dans le barillet une première condensation d'eau et de goudron : aussi est-il muni d'un *trop-plein* pour maintenir le liquide à un niveau constant, en laissant écouler continuellement l'excès des produits condensés.

Les gaz passent du barillet dans une série de tuyaux verticaux communiquant entre eux par leurs extrémités recourbées; les courbures inférieures ont un prolongement qui plonge dans l'eau et par lequel s'écoulent les matières que le gaz a abandonnées dans son trajet.

En sortant de cette espèce de réfrigérant, le gaz contient encore des vapeurs goudronneuses et ammoniacales, dont on le débarrasse en partie en le forçant à traverser une longue colonne de coke. Après ce criblage, il ne renferme plus que des sels ammoniacaux, notamment du carbonate et du sulfhydrate d'ammoniaque, parfois de l'acide sulfhydrique. Pour l'épurer de toutes ces matières, on le fait arriver dans des caisses renfermant une dissolution de *chlorure de manganèse;* ce sel retient l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate, tandis qu'il se forme du carbonate ou du sulfate de manganèse. Il reste toujours à enlever au gaz l'hydrogène sulfuré, l'acide carbonique et quelques vapeurs acides : c'est pourquoi on fait succéder à l'action du chlorure de manganèse celle de la chaux caustique hydratée; cette substance décompose l'hydrogène sulfuré, arrête l'acide carbonique et les vapeurs acides, et laisse passer le gaz, qui se rend dans le gazomètre.

Lorsqu'on juge que la distillation est terminée, on ouvre les cylindres et l'on fait tomber dans l'eau le coke incandescent.

Un des plus graves inconvénients des usines placées dans l'intérieur des villes consiste dans la grande quantité de vapeurs sulfureuses, accompagnées de poussière, qui se dégage pendant l'extinction du coke. On évite cet inconvénient en opérant comme M. Lacarrière : cet industriel verse le coke embrasé dans un espace rectangulaire en maçonnerie, dont la partie supérieure est close par un couvercle mobile en tôle; ensuite il fait tomber sur le coke une pluie très-fine, au moyen d'un tuyau percé d'un grand nombre de trous : les vapeurs, et les cendres soulevées pendant l'extinction du coke, sont entraînées par le tirage, puisque l'espace rectangulaire communique par une large cheminée traînante avec la cheminée générale de l'usine.

Le gaz que l'on obtient pendant une opération est loin d'avoir toujours la même composition. Le meilleur est celui qui se produit pendant les trois à quatre premières heures ; au delà de ce temps, il devient de moins en moins éclairant et exige, pour se dégager, une température plus élevée.

Vous voyez, par les analyses inscrites au tableau ci-dessous, combien peut varier la composition du gaz considéré à différentes périodes de sa production, et par conséquent combien peut différer sa faculté éclairante.

	Hydrogène bicarboné.	Hydrogène protocarboné.	Hydrogène.	Oxyde de carbone.	Azote.	Rapport de la lumière.
Premier gaz.....	13,00	82,50	0,00	3,20	1,30	54
Deuxième gaz...	12,00	72,00	8,80	1,90	5,30	48
Troisième gaz...	12,00	58,00	16,00	13,30	1,70	40
Quatrième gaz...	7,00	56,00	21,30	11,00	4,70	35
[1] Cinquième gaz...	0,00	20,00	60,00	10,00	10,00	10

On conçoit que la fabrication du gaz à éclairage ait pris un grand développement, quand on se rappelle que tous les produits accessoires de l'opération sont l'objet d'applications lucratives. Ainsi, le *coke* sert actuellement comme combustible pour les foyers domestiques ; mais tout porte à croire qu'en modifiant le procédé, on aura du coke qui pourra servir pour les fonderies et pour plusieurs usages industriels. Au surplus, on utilise le menu coke, dit *escarbille*, en l'agglomérant par la pression dans des moules, sous forme de briquettes ou de grosses bûches, après l'avoir mêlé avec 12 à 15 centièmes d'un mortier formé d'argile plastique. Les escarbilles vont avoir une application encore plus importante. M. Deville a trouvé que des petites forges alimentées avec des escarbilles, produisent tout près de la tuyère une chaleur assez intense pour faire fondre et volatiliser le platine, et liquéfier la silice pure.

1. Comme on connaît les propriétés particulières de chaque principe immédiat du gaz à éclairage, on ne se doute pas que ce mélange exerce une fâcheuse influence sur la végétation. Cependant M. Ulex a montré que lorsque les tuyaux souterrains de distribution sont fendus, et que le gaz s'en échappe, si dans le voisinage des fuites il se trouve des arbres, ceux-ci périssent bientôt. C'est ce qui est arrivé à un grand nombre d'ormes, et aux tilleuls qui décoraient les promenades de Hambourg. D'après les observations de M. Ulex, il paraît que l'aubier se pourrit, l'écorce se détache, sans que le bois s'altère, tandis que les racines sont désorganisées, et répandent une odeur de gaz à éclairage. Il résulte de ce fait qui n'a pas été seulement constaté à Hambourg, qu'il convient de faire poser les tuyaux de conduite aussi loin que possible des plantations d'arbres, et lorsque on ne peut s'en tenir fort éloigné, il faut exiger que les plus grands soins soient apportés à la fermeture hermétique de ces tuyaux.

L'appareil dont M. Deville se sert est un simple laboratoire de fourneau à réverbère, haut de $0^m,30$, et large de $0^m,18$, qui, s'appuie sur une plaque de fonte percée de trous rangés circulairement à $0^m,05$ autour du centre. Le tout est mis en communication avec le soufflet d'une petite forge volante.

Les creusets dont il se sert sont en chaux légèrement siliceuse, susceptible de devenir seulement compacte aux températures les plus élevés. Les meilleurs creusets en terre refractaire, exposés à la température de cet appareil, donnent un verre parfaitement fusible.

Le *goudron*, soumis à la distillation, donne successivement des carbures d'hydrogène de différente nature : les uns servent à l'éclairage; les autres, comme dissolvants des essences, des corps gras et résineux, notamment du caoutchouc et de la gomme laque pour composer la *glu marine*[1], tous pour préparer l'*acide picrique*, ou *carbazotique*, qui est si employé aujourd'hui pour teindre la soie. Le résidu de la distillation du goudron, ce que l'on appelle *goudron épais* ou *brai gras*, mélangé à chaud avec quatre fois son poids de craie sèche, donne un mastic propre à cimenter diverses constructions[2]. Les *chaux d'épuration* sont

1. On prépare la *glu-marine*, en laissant dans des vases clos, et pendant 3 à 4 jours, du caoutchouc en contact avec de l'huile de goudron : on décante le liquide, et on y dissout à chaud 3 fois son poids de gomme laque. La masse se solidifie par le refroidissement. Pour la faire servir au calfatage des navires, à la réunion des bois, etc., etc., on la liquéfie à + 120°. Cette matière peut être remplacée dans beaucoup de circonstances par la *glu translucide* de M. Lenher de Philadelphie. On prépare ce produit en faisant fondre 75 centigrammes de caoutchouc dans 60 grammes de chloroforme, puis on ajoute 15 grammes de mastic, et on laisse le tout macérer pendant 8 jours. Cette sorte de glu, qui s'applique au pinceau et à froid, est propre surtout quand il s'agit de soudures ou de collages translucides, comme pour unir des morceaux de verre.

2. Dans ces derniers temps, M. Popelin-Ducarre a imaginé la fabrication d'un charbon moulé, et aggloméré avec du goudron carbonisé lui-même. Les matières premières sont les suivantes :

1° Poussier de charbon de bois. }
2° Poussier de charbon de tourbe. } Résidus des fonds de bateaux, et de différents magasins.
3° Charbon de brindilles des forêts, bruyères, etc.
4° Tan épuisé, et carbonisé.
5° Résidu pulvérulent des usines d'éclairage, et des magasins de coke.

Ce qui caractérise cette nouvelle fabrication, c'est l'adhérence et l'agglomération des particules, produites au moyen d'une substance susceptible non-seulement de relier les débris naturels entre eux, mais encore de les maintenir après sa propre carbonisation : de plus, elle ajoute elle-même un charbon interposé exempt de matières volatiles et de cendres.

Ce charbon diffère du charbon de bois ordinaire, par sa structure, puisqu'il est composé de très-menus fragments, et d'un charbon interposé gardant la forme de la matière fondue et boursouflée au moment même de la carbonisation : d'ailleurs sa densité excède environ d'un tiers celle du charbon ordinaire. Sa combustion est plus

utilisées dans la fabrication des mortiers destinés à cimenter des murs extérieurs [1]. Les *eaux ammoniacales* provenant de la condensation et du lavage du gaz, servent à la fabrication de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux, lorsqu'elles ne sont pas appliquées directement à l'agriculture.

Voici la quantité moyenne de ces divers produits, fournie par un poids donné d'une bonne houille de Mons.

Poids de la houille.	Gaz exprimé en mètres cubes.	Coke exprimé en hectolitres.	Coke menu exprimé en hectolitres.	Eaux ammoniacales exprimées en litres.	Sulfate d'ammoniaque.	Goudron.
1200 kil.....	270	20	1,2	100	7 kil. 2 ...	68 kil.

A la fabrication du gaz à éclairage s'en rattachent d'autres d'une bien moindre importance et dont je ne saurais parler plus à propos que dans ce moment. Je fixerai d'abord votre attention sur la fabrication de l'*acide carbazotique* : cette substance fait partie d'une série remarquable connue sous le nom de *série phénique*, et dont le premier terme est tiré immédiatement du goudron.

Lorsqu'on distille du goudron, on obtient des huiles de différente nature et dont le point d'ébullition est de plus en plus élevé. Suivant les expériences de M. Hoffmann, le produit qui distille à + 80° est de la *benzine* ($C^{12} H^6$), hydrogène carboné qui, après avoir été transformé par substitution, sert de base à une nouvelle industrie, dont on parlera en étudiant les essences.

Les produits qui distillent entre + 111° et + 280° se compo-

lente, et plus régulière ; elle convient mieux, sous tous les rapports, soit pour les usages domestiques, soit pour les opérations des laboratoires.

Cette industrie semble destinée à un grand développement, parce que une partie des matières premières qui l'alimentent (*débris végétaux*) n'a pas de sérieuses applications, et la production de l'autre partie (*goudron*) tend à augmenter de plus en plus. En effet, 100,000 becs à gaz supposent une production annuelle de 5 millions de kilogrammes de goudron.

(Voir pour plus de détails le *Précis de Chimie industrielle* de M. Payen, 2e édition, page 814.)

1. M. Peterspence de Manchester prépare un mortier hydraulique qu'il appelle *ciment de zinc* avec des argiles qui servent à la préparation du sulfate d'alumine, et avec la chaux des usines à gaz. A cet effet, il réduit l'argile et la chaux en poudre ; il prend un tiers de partie en poids de la première, et deux tiers de la seconde, puis après les avoir bien mélangées, il y ajoute une solution de sulfate de zinc renfermant une livre de ce sel pour chaque gallon (4 litres 543 grammes) d'eau. Il forme ensuite avec la main des espèces de briques qu'il fait sécher, et puis cuire dans un four à chaux, en ayant soin de n'élever la température qu'à une faible chaleur rouge. Ce ciment est conservé dans des barriques, il est d'un gris jaunâtre, et le zinc qui entre dans sa composition empêche le développement de la végétation sur les murs dont il fait partie.

sent de *carbures d'hydrogène*, d'*alcaloïdes volatils* et d'*acide phénique*. Ils se succèdent dans l'ordre suivant :

à + 111° piccoline .... = $C^{12}H^{7}Az$
à + 113° toluole........................ = $C^{14}H^{8}$
à + 140° cumole........................ = $C^{12}H^{12}$
à + 171° cymole........................ = $C^{20}H^{14}$
à + 182° anyline........................ = $C^{12}H^{7}Az$ (isomère de la *piccoline*.)
à + 187° acide phénique.............. = $C^{12}H^{6}O^{2}$
à + 212° naphtaline.................... = $C^{20}H^{8}$
à + 239° quinoléine.................... = $C^{18}H^{7}Az$
à + 280° plusieurs carbures d'hydrogène
à + 300° paranaphtaline................ = $C^{30}H^{12}$

Si l'on verse une dissolution de potasse caustique saturée à chaud, ainsi que de la potasse en poudre, sur le liquide qui a distillé entre + 160° et + 190°, on obtient une masse cristalline, que l'on sépare par décantation de la portion encore fluide. En la dissolvant dans l'eau, il se forme deux couches, l'une légère et huileuse, l'autre dense et aqueuse ; on sépare cette dernière et on la neutralise par l'acide chlorhydrique : aussitôt une matière d'aspect huileux devient libre, c'est l'*acide phénique* (*phénol*, *acide carbolique*, *hydrate de phényle*, *alcool phénique*).

Pour avoir ce produit très-pur, on le fait digérer sur du chlorure de calcium fondu, on le soumet à plusieurs distillations successives, enfin on le refroidit très-lentement, de manière à le solidifier en gros cristaux, qu'on conserve à l'abri de l'air.

L'acide phénique est incolore, cristallise en longues aiguilles, fond vers + 34° à + 35°, bout entre + 187° à + 188°, n'a aucune réaction, tache le papier comme un corps gras, est très-soluble dans l'alcool et l'éther, et peu soluble dans l'eau, bien que la moindre trace d'humidité le liquéfie ; il attaque fortement la peau des lèvres et des gencives ; sa solution aqueuse coagule l'albumine, préserve les matières animales de la pourriture et leur enlève la mauvaise odeur, si elles sont déjà putréfiées ; il réduit plusieurs sels métalliques, notamment ceux d'argent et de cuivre.

Un copeau de sapin imbibé d'une dissolution d'acide phénique puis trempé dans de l'acide chlorhydrique, ou azotique, et enfin desséché, devient d'un beau bleu.

La composition de l'acide phénique est représentée par $C^{12}H^{6}O^{2}$, celle des phénates par MO, $C^{12}H^{5}O$.

L'acide phénique est le premier terme de la *série phénique*, que vous voyez inscrite au tableau ci-dessous :

SÉRIE PHÉNIQUE.

$C^{12}H^6O^2$.......	=	Acide phénique.
$C^{12}H^4Cl^2O^2$....	=	— — bichloré.
$C^{12}H^3Cl^3O^2$....	=	— — trichloré.
$C^{12}H\,Cl^5O^2$....	=	— — quintichloré.
$C^{12}H^3Br^3O^2$....	=	— — tribromé.
$C^{12}H^4(AzO^4)^2O^2$	=	Acide binitrophénique.
$C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$	=	Acide trinithrophénique, ou *acide carbazotique*.

On pourrait la rendre infiniment plus nombreuse, si l'on faisait suivre chaque acide par ses dérivés.

L'acide phénique traité par l'acide azotique, échange la moitié de son hydrogène contre une quantité équivalente d'hypoazotide, et devient l'acide carbazotique. On peut singulièrement abréger la préparation de ce dernier produit, en opérant de la manière suivante.

Dans une capsule, ayant une capacité triple du volume des matières que l'on veut employer, on verse trois parties d'acide azotique (à 36°), qu'on chauffe jusqu'à + 60°. A l'aide d'un tube effilé, plongeant jusqu'au fond de la capsule, on introduit peu à peu une partie d'huile de goudron distillée entre + 160° à + 190°. A chaque addition, une vive réaction a lieu, la masse s'échauffe, et il se dégage de l'acide carbonique et du bioxyde d'azote. Lorsque l'on a cessé de verser l'huile, on ajoute encore trois parties d'acide azotique, on porte la masse entière à ébullition, puis on la fait évaporer jusqu'à consistance sirupeuse.

Par le refroidissement, le liquide se transforme en une pâte, qu'on lave à l'eau froide, pour éliminer l'excès d'acide, et qu'ensuite on dissout dans l'ammoniaque. En versant de l'acide hydrochlorique sur cette dissolution, on détermine un dépôt d'acide carbazotique qu'on fera cristalliser plusieurs fois dans l'eau bouillante.

Quand cet acide est exclusivement destiné à la teinture, on se contente de dissoudre dans l'eau bouillante la masse pâteuse, et d'y verser un peu d'acide sulfurique très-étendu (à 0,001), afin d'en séparer une matière résineuse. Cette solution sert directement à teindre, dès qu'on y a ajouté l'eau nécessaire pour qu'elle ait le degré de couleur voulu.

On peut aussi préparer l'acide carbazotique en faisant agir l'acide azotique sur les substances organiques les plus diverses, telles que la *salicine*, l'*indigo*, la *soie*, la *fibrine*, les *tissus animaux*, etc., etc.

L'acide carbazotique a une saveur à la fois acide et amère, il cristallise dans l'eau en lamelles rectangulaires très-allongées : par l'évaporation, on l'obtient en cristaux jaune-citron, d'une netteté remarquable, souvent d'un pouce de longueur : leur forme est un prisme droit à 6 pans, et dont la base est remplacée par le sommet d'un octaèdre à base rhombe. Il cristallise aussi dans l'alcool où il est plus soluble que dans l'eau : l'éther le dissout en forte proportion. A une douce chaleur, il fond et se sublime sans résidu ; quand on le chauffe brusquement, il se décompose avec explosion. Tous les *carbazotates* sont colorés en jaune, et détonnent lorsqu'on les chauffe à une certaine température.

Une dissolution alcoolique d'acide carbazotique, saturée successivement par du gaz ammoniac et de l'hydrogène sulfuré, perd 4 molécules d'oxygène, en gagne deux d'hydrogène, et passe à l'état d'acide *picramique* ($C^{12}H^{5}Az(AzO^{4})^{2}O^{2}$). Cet acide est monobasique, et d'après M. Aimé-Girard, il cristallise en belles aiguilles rouges, et donne avec l'azotate d'argent un précipité rouge brique.

L'application de l'acide carbazotique, comme matière colorante, se fait d'une manière très-simple, car on l'emploie sans mordant, et l'objet teint est séché sans rinçage. La couleur obtenue est très-belle et très-solide pour les jaunes citron clairs et moyens, depuis la nuance paille faible jusqu'à la nuance maïs.

La teinture à l'acide carbazotique donne le toucher craquant à toutes les soies cuites et souples. Le prix de cette teinture est très-modéré, car un gramme d'acide cristallisé suffit pour teindre en jaune paille de nuance moyenne, 1 kilogramme de soie. Cet acide peut teindre aussi la laine, mais il ne se fixe pas sur les fibres textiles végétales.

Parmi les produits accessoires de la distillation de la houille, la *naphtaline* mérite d'être examinée à cause des dépôts abondants qu'elle forme sur les parois des tuyaux de condensation, et de son haut intérêt scientifique.

Peu de carbures d'hydrogène ont été aussi bien étudiés que la naphtaline. Les travaux remarquables dont elle a été l'objet suffiraient pour former un livre très-volumineux. Le chimiste qui a le plus contribué à développer son histoire est M. Laurent.

On se procure facilement la naphtaline en distillant une ou deux fois celle que l'on retire des tuyaux de condensation des usines à gaz, et en la faisant ensuite cristalliser dans l'alcool. On peut aussi la purifier en forçant sa vapeur à passer à travers une feuille de papier. A cet effet, on place dans une capsule en terre ou en fonte une certaine quantité de naphtaline brute, et on recouvre la capsule avec une feuille de papier buvard, dont on colle les

bords sur ceux de la capsule même; on place ensuite sur celle-ci un cône en carton, et on la chauffe dans un bain de sable pendant plusieurs heures : les vapeurs de naphtaline vont se condenser sur les parois intérieures du cône, après avoir traversé le papier, qui arrête au passage les matières empyreumatiques. Pour compléter sa purification, on la dissout dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose en cristaux par le refroidissement.

La naphtaline cristallise en belles lames rhomboïdales, incolores, transparentes, et d'un éclat gras : elle possède une odeur particulière très-persistante : sa densité est 1,048; celle de sa vapeur est 4,53; elle fond à + 79°, bout à + 217°; brûle avec une flamme fuligineuse, ne se dissout point dans l'eau, mais bien dans l'alcool et l'éther; ses dissolutions sont parfaitement neutres. Sa composition est représentée par $C^{20}H^{8}$, formule qui correspond à 4 volumes de vapeur.

La naphtaline est le type d'une des séries les plus nombreuses, et à la fois les plus remarquables de la chimie organique. On peut se faire une idée de la construction de cette série, en supposant que le carbone du premier terme restant constant, l'hydrogène soit remplacé en tout ou en partie par du chlore, du brome, de l'oxygène, de l'hypoazotide : on peut également se figurer que la molécule primitive, soit qu'elle reste intacte, soit qu'elle se trouve modifiée par substitution, se combine avec du chlore ou avec de l'oxygène, et donne naissance de cette manière à des composés doués de propriétés fondamentales tout autres que celles de la naphtaline elle-même. Jetez plutôt les yeux sur le tableau suivant, et d'un coup d'œil vous verrez combien sont nombreuses les transformations que le chimiste peut faire subir à un corps dont la constitution semble cependant très-simple.

SÉRIE NAPHTALIQUE.

$C^{20}H^{8}$	naphtaline.	
$C^{20}H^{7}Cl$	—	monochlorée.
$C^{20}H^{6}Cl^{2}$	—	bichlorée.
$C^{20}H^{5}Cl^{3}$	—	trichlorée.
$C^{20}H^{4}Cl^{4}$	—	quadrichlorée.
$C^{20}H^{3}Cl^{5}$	—	quintichlorée.
$C^{20}\ Cl^{8}$	—	perchlorée.
$C^{20}H^{7}Br$	—	monobromée.
$C^{20}H^{6}Br^{2}$	—	bibromée.
$C^{20}H^{5}Br^{3}$	—	tribromée.
$C^{20}H^{4}Br^{4}$	—	quadribromée.
$C^{20}H^{5}Br\ Cl^{2}$	—	bromobichlorée.
$C^{20}H^{4}Br^{2}Cl^{2}$	—	bibromobichlorée.
$C^{20}H^{4}Br\ Cl^{3}$	—	bromotrichlorée.
$C^{20}H^{3}Br^{2}Cl^{3}$	—	bibromotrichlorée.

SÉRIE NAPHTALIQUE (SUITE).

$C^{20}H^8, Cl^2$.......	bichlorure de naphtaline.	
$C^{20}H^6Cl^2,Cl^2$......	— — bichlorée.	
$C^{20}H^6Br^2,Cl^2$......	— — bibromée.	
$C^{20}H^5Br^3,Br^2$......	bibromure de naphtaline tribromée.	
$C^{20}H^8, Cl^4$.......	quadrichlorure de naphtaline.	
$C^{20}H^7Cl, Cl^4$.......	— — monochlorée.	
$C^{20}H^4Cl^2Br^2,Br^4$...	quadribromure de naphtaline bichloro-bromée.	
$C^{20}H^7(AzO^4)$......	nitronaphtaline.	
$C^{20}H^6(AzO^4)^2$.....	binitronaphtaline.	
$C^{20}H^5(AzO^4)^3$.....	trinitronaphtaline.	
$C^{20}H^3Cl^3(AzO^4)^2$...	binitronaphtaline trichlorée.	
$C^{20}H^9Az$..........	naphtalidame...	[1]
$C^{20}H^8Az^2$.........	naphtalibidame.	[1]
$C^{20}H^7Az^3$.........	naphtalitridame.	[1]
$C^{20}H^4Cl^2O^2,O^2$..	= produits de l'action de l'acide azotique sur les *naphtalines chlorées*.	
$C^{20} Cl^6O^2,O^2$..	= produits de l'action de l'acide azotique sur les *naphtalines chlorées*.	
$C^{20}H^5Cl O^2,O^4$..	= produits de l'action de l'acide azotique sur les *naphtalines chlorées*.	
$C^{20}H Cl^5O^2,O^4$..	= produits de l'action de l'acide azotique sur les *naphtalines chlorées*.	
$C^{20}H^7 O$........	naphtase.	
$C^{20}H^7S^2 O^5,HO$....	acide sulfonaphtalique.............	[2]
$C^{20}H^4Cl^3S^2O^5,HO$..	acide sulfotrichloronaphtalique......	[2]
$C^{20}H^3Cl^4S^2O^5,HO$..	acide sulfoquadrichloronaphtalique..	[2]
$C^{20}H^8SO^2$.........	sulfonaphtaline.	[3]

Nous avons dit que l'on trouve dans les entrailles de la terre des matières que l'on appelle *bitumes*, dont le plus grand nombre paraît provenir de la décomposition ignée des végétaux anciennement enfouis. C'est par l'étude de ces substances que nous terminerons l'examen de ce qui a rapport aux combustibles minéraux.

Il y a des bitumes qui semblent se rattacher à la *formation lignitique*, et d'autres à la formation *houillère*. Les premiers sont désignés par le nom générique de *cires fossiles*, ou de *suif de montagne* : telles sont l'*hatchettine*, la *schererite*, la *naphteine*, l'*idrialine*, l'*ozockerite*.

Toutes ces substances sont de véritables hydrogènes carbonés, combustibles, inflammables, brûlant avec une flamme plus ou moins blanche.

Dans certains pays on en fait des bougies, qui éclairent autant que nos chandelles ordinaires. Malheureusement leurs gisements ne sont pas très-riches : cependant en Moldavie on trouve des masses considérables d'ozockerite.

Le point de fusion de ces bitumes n'est pas constant, parce que

1. Alcaloïdes provenant de l'action du bisulfhydrate d'ammoniaque sur les *nitronaphtalines*. (Pour leur mode de formation, voir la XXXI[e] *leçon*.)
2. Produits de l'action de l'acide sulfurique concentré sur les *naphtalines*.
3. Produit de l'action de l'acide sulfurique anhydre sur la *naphtaline* ordinaire.

en général, leur composition ne l'est pas non plus. Souvent ils sont formés de deux hydrogènes carbonés, dont les proportions relatives varient.

Presque toutes ces matières ne distillent qu'à une température élevée (+ 200° à + 300°), et se décomposent en donnant de la *paraffine* et des liquides huileux combustibles.

Les bitumes de la formation houillère sont encore plus nombreux que les précédents. Ceux qui sont liquides portent le nom générique de *pétroles*. Leur composition, et par conséquent leur point d'ébullition, ne sont pas constants. Ces *bitumes huileux* sortent naturellement du sol, avec de l'eau, et souvent avec des gaz combustibles. Les sources les plus abondantes sont dans les environs de Baku en Perse, et à Amiano en Italie. On en trouve aussi, mais d'une qualité inférieure, dans le pays des Birmans. Dans un seul district, dont le centre est la ville de Rainanghong, il en existe plus de 500 sources. On purifie le pétrole en le distillant avec de l'eau. Il porte alors le nom de *naphte.*

Pelletier et Walter ont examiné les produits fractionnés de la distillation du pétrole, et ils sont parvenus à en isoler trois, dont ils ont déterminé le point d'ébullition et la composition.

	Nom du produit.	Composition.	Point d'ébullition.
1°	Naphte............	$C^{14}H^{13}$	...... + 85° à + 90°
2°	Naphtène.........	$C^{16}H^{16}$	.... + 115°
3°	Naphtole..........	$C^{24}H^{22}$	.... + 190°

Le *naphte du commerce* ne se compose pas seulement de trois substances, car les derniers produits de la distillation ne passent environ qu'à + 300°. Dans les laboratoires, le naphte est principalement employé pour conserver le potassium. C'est aussi un bon dissolvant des résines, et c'est à ce titre qu'il entre dans la *glumarine.*

Quelquefois il est fraudé avec de l'essence de térébenthine. On s'en aperçoit en le mêlant avec de l'acide azotique très-concentré. S'il y a fraude, cet acide devient noir.

On désigne sous le nom d'*asphalte* un bitume solide, noir, toujours mêlé avec du sable et du calcaire. On l'en sépare par l'eau bouillante, et il porte alors le nom de *brai-gras* [1].

L'asphalte est noir et luisant : sa cassure est brillante : sa densité varie entre 1,07 et 1,16 : il fond à + 100°, s'enflamme faci-

1. Qu'il ne faut pas confondre avec le brai, résidu de la distillation du goudron.

lement, brûle avec une flamme luisante en répandant une fumée épaisse, et laisse peu de cendre.

M. Boussingault a examiné l'asphalte d'Alsace, et il l'a trouvé formé de deux substances, dont l'une paraît dériver de l'autre. Ce savant a distillé le brais-gras à + 280°; il a obtenu un carbure d'hydrogène liquide, qu'il a nommé *pétrolène*, dont la formule est $C^{40} H^{32}$. L'*asphaltène*, ou le résidu solide de la distillation de l'asphalte, a pour composition $C^{40} H^{32} O^{4}$. Ne semble-t-il pas naturel d'admettre que ce dernier produit n'est que le résultat de l'oxydation du premier ?

L'asphalte est très-employé pour goudronner et pour faire des ciments très-tenaces. Il entre aussi dans la composition de certains vernis, dont on enduit le fer pour le préserver de la rouille [1].

La majeure partie de l'asphalte vient de la *Mer morte* : c'est pourquoi l'appelle-t-on encore *bitume de Judée*.

Par ce peu de mots sur les bitumes, nous avons terminé l'étude des altérations que le bois éprouve lorsqu'il est enfoui dans le sein de la terre : en même temps, nous pensons avoir complété, à notre point de vue, l'histoire chimique du végétal développé.

Il nous reste à étudier les produits de ses sécrétions.

1. On obtient un vernis destiné à cet usage, en dissolvant 12 parties de succin fondu, 2 parties de colophane, 2 parties d'asphalte, dans 6 parties de vernis à l'huile de lin, et dans 12 parties d'huile de térébenthine.

XXVIIIe LEÇON.

GOMMES. — ESSENCES. — RÉSINES.

SOMMAIRE. — *Gommes.* — *Arabine.* — *Cérasine.* — *Bassorine.* — *Acide mucique* — *Acide pyromucique.* — Théorie des acides pyrogénés. — Essences naturelles. — Leurs propriétés générales, leur classification. — Essences binaires. — *Essence* de *térébenthine.* — *Camphre artificiel.* — Action de l'acide sulfurique sur l'essence de térébenthine. — *Camphylène.* — *Térébylène.* — *Colophène.* — *Térébène.* — Action de l'acide azotique sur l'essence de térébenthine. — Action du chlore sur la même essence. — Division des essences ternaires oxygénées. — *Camphre.* — Acides, *campholique*, *camphorique*, et *camphorique anhydre.* — Essences considérées comme des *hydrures.* — *Essence d'amandes amères.* — Acide *benzoïque normal*, et *anhydre.* — *Benzine.* — *Nitrobenzine.* — *Synaptase.* — *Amygdaline.* — Essences comparables, par leur constitution, aux éthers composés. — Essence de *gaulthéria procumbens.* — Sa préparation artificielle. — Essences sulfurées. — *Essence de moutarde.* — *Myrosine*, et *acide myronique.* — Métamorphoses de l'essence de moutarde. — *Résines.* — Leurs relations avec les essences. — Classification des résines. — *Térébenthine.* — Action de la chaleur sur la térébenthine. — *Colophane.* — Produits de la distillation de la colophane. — *Gommes-résines.* — *Succin.* — *Acide succinique.* — *Copal.* — *Gommme laque.* — *Baumes.* — Leur classification. — *Benjoin.* — *Baume de tolu.* — *Baume du Pérou.* — *Caoutchouc.* — Action du soufre sur le caoutchouc. — *Gutta-percha.* — *Salicine.* *Asparagine.* — *Saponine.* — *Mannite.* — *Phycite*, etc., etc.

Messieurs,

Dans les leçons précédentes, nous avons considéré la plante, abstraction faite de ses fonctions. C'est à celles-ci, au contraire, que vont se rattacher d'une certaine manière nos études ultérieures, parce que désormais nous nous occuperons des principes immédiats élaborés dans l'économie végétale.

Nous avons dit ailleurs que ces principes étant très-variés, on les a divisés en corps neutres, acides et basiques.

Parmi les corps neutres, ceux qui se présentent les premiers, par ordre d'importance, sont les *gommes*. C'est donc par l'étude de ces substances que nous allons commencer.

On sait que certains arbres exsudent une matière molle, translucide, durcissant à l'air, plus ou moins soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, généralement insipide, et dont le nom générique est celui de *gomme*.

Bien que les diverses gommes ne se ressemblent pas, néanmoins elles ont toutes la propriété de donner naissance à un même acide (l'*acide mucique*), lorsqu'elles sont soumises à l'action de l'acide

azotique : c'est ce qui les caractérise et les distingue des substances avec lesquelles elles pourraient être confondues par leur composition et souvent même par leur aspect.

On distingue trois espèces de gommes :

L'*arabine*, qui provient de l'*acacia arabica* ou de l'*acacia senegalensis*, et qui est connue sous le nom de *gomme arabique ;*

La *cérasine*, que l'on trouve sur nos arbres fruitiers et qu'on appelle *gomme du pays ;*

La *bassorine*, ou *gomme adragante*, qu'exsudent certains *astragales* et qui nous arrive de Bassora.

La gomme arabique se présente en petites masses arrondies, translucides, souvent jaunâtres, à cassure conchoïde et vitreuse ; elle a une saveur fade et douceâtre, se dissout en toutes proportions dans l'eau, à laquelle elle communique une consistance qu'on appelle *mucilagineuse ;* elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; sa dissolution aqueuse dévie à gauche le plan de polarisation, propriété qui est intervertie par l'action de l'acide sulfurique.

L'arabine, ou gomme arabique, desséchée à + 100°, a la même composition que le sucre de canne ($C^{12}H^{11}O^{11}$) ; desséchée à + 130° dans le vide, elle perd un équivalent d'eau et devient alors, par sa composition, semblable à l'amidon ($C^{12}H^{10}O^{10}$) ; bouillie pendant longtemps avec l'acide sulfurique étendu, elle se transforme en glucose ($C^{12}H^{14}O^{14}$).

La dissolution de gomme arabique, mise en contact avec le sous-acétate de plomb, donne naissance à un précipité abondant ; avec le persulfate de fer, elle produit un coagulum de couleur orange, soluble dans les acides libres, réaction qui sert à la distinguer des autres gommes.

La gomme du pays se distingue de la gomme arabique par son incomplète solubilité dans l'eau : c'est à peine si ce liquide en dissout la moitié ; l'autre moitié se gonfle et ne devient soluble qu'à la longue. La portion qui se dissout n'est pas coagulée par le persulfate de fer, mais elle acquiert cette propriété par suite d'une longue ébullition : c'est que, dans ce cas, elle se transforme en arabine.

La cérasine est donc un mélange de deux matières isomères avec l'arabine, et pouvant se transformer en cette dernière.

La bassorine, ou la gomme adragante, a la forme de petites lanières blanches contournées. Elle se gonfle considérablement dans l'eau sans s'y dissoudre. Elle a aussi la propriété de se transformer en arabine par une longue ébullition. La gomme adragante n'est pas non plus un produit pur, c'est un mélange où domine la

bassorine : indépendamment de ses caractères physiques, elle se distingue des deux autres espèces de gomme par la facilité avec laquelle l'acide sulfurique étendu la convertit en glucose.

Souvent la gomme adragante bleuit par l'iode, ce qui prouve qu'elle renferme un peu d'amidon, car autrement les gommes pures ne donnent jamais une pareille réaction.

Ainsi, toutes les gommes (sauf l'arabine elle-même) peuvent se transformer en arabine par l'action de l'eau, et toutes, sans distinction, peuvent se transformer en glucose par l'action des acides. Mais ce qui les caractérise, c'est de produire de l'*acide mucique*[1] sous l'influence de l'acide azotique.

On prépare cet acide en chauffant légèrement 4 à 6 parties d'acide azotique du commerce avec 1 partie de gomme arabique ou de sucre de lait. Dès que la réaction commence, on éloigne le mélange du feu, car elle devient bientôt très-tumultueuse : alors il y a dégagement de vapeurs nitreuses et d'acide carbonique, formation d'acide oxalique, qui reste dissous, et d'*acide mucique* qui se dépose par le refroidissement.

Lorsque l'acide mucique a été préparé avec du sucre de lait, il suffit, pour le purifier, de le faire cristalliser dans l'eau; mais lorsqu'il a été préparé avec de la gomme, il faut, de plus, le convertir en mucate de potasse, le précipiter de la dissolution saline au moyen d'un acide, et le soumettre ensuite à de nouvelles cristallisations.

L'acide mucique est en petits cristaux blancs grenus, insolubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau bouillante, et encore moins dans l'eau froide; sa composition est représentée par la formule $C^6 H^5 O^8$, ou $C^6 H^4 O^7, HO$. Cet acide, donnant deux séries de sels, doit être considéré comme un acide biatomique : dès lors, il faut doubler sa formule ($C^{12} H^8 O^{14}, 2 HO$).

L'acide mucique, chauffé dans une cornue, se décompose en donnant plusieurs produits, parmi lesquels on trouve un nouvel acide : l'*acide pyromucique* ($C^{10} H^4 O^6$).

Le mode de formation de cet acide pyrogéné est la confirmation d'une loi qui peut être exprimée de la manière suivante : *Les acides polyatomiques de nature organique se décomposent par la chaleur en eau, en acide carbonique, et en un acide monoatomique.* — La justesse de cette loi, pour le cas qui nous

1. Le *sucre de lait*, et l'*acide pectique* peuvent aussi donner naissance à l'acide mucique : certains mucilages, ou matières gluantes qu'on retire de quelques racines et de quelques graines, peuvent aussi produire l'acide mucique; mais cela n'a lieu que lorsqu'elles renferment de la gomme proprement dite.

occupe, ressort de la comparaison des deux acides *mucique* et *pyromucique*.

Acide mucique.. (biatomique) $=C^{12}H^{10}O^{16}$
Ac. pyromucique. (monoatom.) $=C^{10}H^{4}\ O^{6}$

Différence........ $C^{2}\ H^{6}\ O^{10} = \begin{cases} 2CO^{2} = \text{Ac. carb.} \\ 6HO = \text{Eau.} \end{cases}$

Après les gommes, les sécrétions neutres végétales les plus importantes sont les *huiles volatiles*, ou *essences*. On leur a toujours donné le nom d'huiles parce qu'elles partagent, avec les corps gras, la propriété de tacher le papier ; mais cette tache disparaît par la chaleur. Au surplus, leur constitution est généralement très-différente de celle des huiles proprement dites.

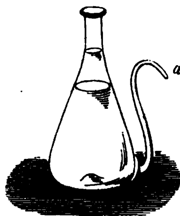


Fig. 101.

On trouve les essences dans les diverses parties des plantes, d'où on les tire par la distillation. Lorsque les essences sont moins denses que l'eau, on les reçoit, à leur sortie de l'alambic, dans un *récipient florentin*, dont la forme est indiquée par cette figure (fig. 101) :

La disposition de ce récipient est telle que l'eau qui y arrive avec l'essence s'écoule par le bec *a*, tandis que cette dernière y demeure jusqu'à ce que le récipient en soit plein.

Pour les plantes qui n'ont pas de vaisseaux particuliers pour l'essence, telles que les violettes, le jasmin, la jacinthe et la tubéreuse, on recourt à un procédé particulier : on dispose des couches alternes de fleurs fraîches et de coton ouaté préalablement imbibé d'une huile grasse pure et inodore ; dès que les fleurs ont abandonné toute leur essence à l'huile grasse, on les remplace par d'autres, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que cette dernière soit saturée. Par la distillation, on sépare ensuite l'essence de l'huile grasse qui lui a servi d'excipient.

Les essences sont généralement liquides à la température ordinaire ; quelques-unes sont solides, et même cristallisées. Aucune d'elles n'a le toucher gras et onctueux des huiles fixes. Elles sont toutes odorantes ; néanmoins leur arome tient souvent à la présence d'une substance étrangère très-fugace, et insaisissable, qu'on n'isole jamais, mais dont on se débarrasse souvent.

L'arome est fréquemment l'effet de l'altération de l'huile même. On a remarqué que les essences qui s'oxydent le plus facilement sont celles dont l'odeur est le plus prononcée. Lorsque sur de la

chaux vive, on distille dans le vide, ou dans un courant d'hydrogène, des essences non oxygénées, on obtient un produit tellement inodore, qu'on ne saurait, par exemple, distinguer alors l'essence de citron de l'essence de térébenthine. Mais il suffit de les exposer à l'air, ou mieux encore de les étendre sur du papier, pour leur rendre le parfum qui les caractérise. Il paraît que dans ce cas, l'acte de l'oxydation est encore la cause de l'émission de l'odeur [1].

Les essences ont une saveur âcre, irritante et même caustique : leur couleur varie, mais par la distillation elles deviennent toutes incolores. Leur densité est comprise entre 0,750 et 1,096. Elles n'agissent pas de la même manière sur la lumière polarisée. Ainsi les essences de ***térébenthine***, de ***genièvre***, de ***cubèbe***, de ***copahu*** dévient à gauche le plan de polarisation, tandis que celles de ***citron*** et des autres fruits de la famille des ***hespéridées*** le dévient à droite. Elles entrent en ébullition au-dessus de + 100°, et presque toutes se décomposent par l'effet de la distillation ; cependant elles peuvent être entraînées par la vapeur d'eau sans s'altérer. Elles brûlent à l'air libre, avec une flamme fuligineuse : exposées à une basse température, elles se congèlent et se séparent ordinairement en deux parties ; l'une solide (***stéaroptène***), l'autre liquide (***éléoptène***) : ce qui prouve que les essences sont des mélanges.

Exposées pendant longtemps à l'air, les essences absorbent l'oxygène, se foncent en couleur, perdent peu à peu leur odeur, s'épaississent, enfin se transforment en une résine solide. Aussi celles qui ont subi l'action de l'air laissent-elles toujours, lorsqu'on les distille, un résidu résineux.

Les essences sont très-peu solubles dans l'eau, et beaucoup plus solubles dans l'alcool. Il est remarquable que les essences binaires soient moins solubles que les ternaires. Elles dissolvent en toute proportion les différents corps gras, les cires, les résines. C'est à cause de cette propriété qu'on les emploie pour enlever les taches d'huile ou de graisse des tissus qu'on ne peut savonner [2]. Elles dissolvent aussi, à l'aide de l'ébullition, une certaine quantité de soufre et de phosphore qu'elles abandonnent en grande partie par le refroidissement.

Les acides minéraux puissants agissent de différentes manières sur les essences. L'acide azotique concentré les oxyde avec une

1. Voir la VIIe *leçon*, page 187.

2. On donne le nom d'***essence vestimentale*** à un mélange de parties égales d'essence de citron, et de térébenthine, avec lequel on nettoie les étoffes en soie. Aujourd'hui on se sert généralement de ***benzine*** qui ne se résinifie jamais.

telle énergie, qu'il les enflamme. Si l'on verse dans un creuset contenant de l'essence de térébenthine une certaine quantité d'acide azotique très-concentré, ou bien un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique [1], il y a une véritable explosion : l'opérateur qui agirait sans précautions pourrait être atteint par l'essence enflammée. On évite cet accident, en attachant à l'extrémité d'une longue baguette le flacon où se trouve l'acide. L'opérateur se trouvant ainsi éloigné du creuset, ne court aucun danger.

L'acide sulfurique en se combinant avec les essences produit aussi un dégagement de chaleur. Si l'on chauffe la combinaison, il se dégage beaucoup de gaz acide sulfureux. Le gaz acide chlorhydrique est absorbé en grande proportion, et souvent il se forme une combinaison cristallisée qui porte le nom de *camphre artificiel*.

Les essences ont une assez grande importance commerciale, à cause de leurs différents usages dans les arts et la médecine. Elles servent à préparer les vernis à l'essence, et les vernis gras; à enlever les taches de graisse et de peinture. La parfumerie en consomme beaucoup pour la préparation des eaux aromatiques, des pommades et des savons parfumés. La médecine les emploie comme excitants et caustiques.

La chaleur et la sécheresse sont favorables à la formation des essences : aussi est-ce dans le midi de la France, en Espagne, en Italie et dans l'Orient que les végétaux produisent le plus d'essences. Sur les montagnes de la Provence, on rencontre des distilleries ambulantes, dont les produits vont se verser dans les grandes parfumeries de Grasse.

Les essences sont si nombreuses, que pour les étudier, on a dû les classer d'après leur composition. Il y en a qui renferment seulement de l'hydrogène et du carbone : d'autres renferment en outre de l'oxygène, d'autres sont quaternaires, et contiennent du soufre ou de l'azote.

Voilà donc trois groupes bien distincts et bien tranchés que nous étudierons suivant notre méthode ordinaire ; c'est-à-dire en choisissant dans chaque groupe un type, dont l'histoire se rapportera à celle de toutes les espèces que la classification range autour de lui.

Le type des *essences binaires* sera pour nous l'*essence de térébenthine*. On l'obtient en distillant avec de l'eau, l'espèce de résine qui s'écoule de diverses variétés de *pinus*. Celle de France provient du *pinus maritima*.

1. 45 grammes d'acide azotique fumant et 15 grammes d'acide sulfurique concentré pour 30 grammes d'huile de térébenthine.

L'essence de térébenthine du commerce renferme toujours une certaine quantité de résine, due à l'action de l'air sur l'essence elle-même. Pour la purifier, on la fait distiller avec de l'eau, on la dessèche sur du chlorure de calcium, et on la rectifie. Alors elle est incolore, très-fluide, douée d'une odeur caractéristique, et d'une saveur âcre et brûlante. Sa densité est 0,87, elle bout vers + 155°; sa composition est représentée par $C^{20}H^{16}$, formule qui correspond à quatre volumes de vapeur. Elle dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée, mais non d'une quantité constante : cette faculté varie suivant la provenance, et les conditions où l'essence s'est trouvée : il suffit de distiller plusieurs fois le même échantillon d'essence pour changer notablement son pouvoir de déviation.

On connaît 4 hydrates à l'essence de térébenthine :



$$C^{20}H^{16} + 6\ aq. \qquad C^{20}H^{16} + 2\ aq.$$
$$C^{20}H^{16} + 4\ aq. \qquad C^{20}H^{16} + \ aq.$$

Celui qui contient 6 équivalents d'eau est le plus facile à obtenir. A cet effet, on abandonne à lui-même un mélange de 8 parties d'essence, 1 partie d'alcool à 80 centésimaux, et 2 parties d'acide azotique ayant une densité de 1,25 à 1,30. La bouillie cristalline qui se produit à la longue est jetée sur un filtre, pressée dans du papier sans colle, et dissoute dans l'eau bouillante en présence de charbon animal. Par le refroidissement, on a l'hydrate à son plus grand état de pureté.

Lorsqu'on expose pendant vingt-quatre heures, dans un milieu froid, de l'essence de térébenthine saturée de gaz chlorhydrique, on obtient des cristaux que l'on purifie en les faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool, et dont l'odeur camphrée leur a valu le nom de *camphre artificiel.* Leur composition peut être considérée comme une combinaison d'une molécule d'essence, et d'une molécule d'acide chlorhydrique $C^{2}H^{16},HCl$.

Le camphre artificiel fond à + 150°, et bout à + 170°. Sa dissolution alcoolique dévie vers la gauche le plan de polarisation ; et d'après les expériences de M. Biot, l'essence qui se trouve engagée dans cette combinaison n'a rien perdu de son individualité, en ce sens que son état moléculaire n'a éprouvé aucun changement. En effet, la faculté rotatoire du camphre artificiel, est exactement proportionelle à la quantité d'essence de térébenthine qui se trouve dans le camphre lui-même ; mais si on décompose ce dernier en faisant passer la vapeur sur de la chaux vive chauffée au rouge, l'essence qui redevient libre a perdu toute espèce d'action sur la

lumière polarisée : ce qui montre que dans l'acte de la décomposition, elle a changé son état moléculaire, et perdu sa nature première.

La formation du camphre artificiel est toujours accompagnée par celle d'un ***liquide isomère***, qu'on appelle ***camphre artificiel liquide***. Cette substance se comportant vis-à-vis de la lumière polarisée de la même manière que le ***camphre artificiel solide***, on a conclu avec raison, que l'essence de térébenthine est un mélange de deux essences isomères, douées de l'étrange propriété de se modifier moléculairement après avoir été combinées avec l'acide chlorhydrique. On a appelé *camphylène* celle qui produit le *camphre solide*, *térébylène* celle qui produit le *camphre liquide*.

L'action de l'acide sulfurique vient à l'appui de cette conclusion. Si dans un ballon constamment refroidi, on mêle de l'essence de térébenthine avec environ $\frac{1}{20}$ de son poids d'acide sulfurique, et que l'on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures, en ayant le soin toutefois de l'agiter de temps en temps, on obtient une matière noire que recouvre un liquide rouge et visqueux. En soumettant ce dernier à la distillation, on a un produit doué de la même densité, du même point d'ébullition et de la même composition que l'essence de térébenthine ordinaire : cependant son odeur est suave, et n'exercera plus d'action sur la lumière polarisée. Ce produit, ou cette nouvelle essence, soumise à l'action du gaz chlorhydrique, donne deux *camphres artificiels*, dont l'un renferme la moitié moins d'acide chlorhydrique que l'autre. L'essence de térébenthine ainsi modifiée, est appelée *térébène*, et sa molécule $C^{20} H^{16}$ paraît s'être conservée.

Le résidu de la distillation du térébène, distillé à son tour à la température de $+ 310°$, donne un second produit d'aspect visqueux, ayant la même composition que le produit précédent, et la même indifférence pour la lumière polarisée : cependant il a une odeur fétide, et il est caractérisé par ce fait que la lumière qui le traverse normalement est incolore, tandis que celle qui s'y réfracte présente une couleur indigo plus ou moins intense, suivant les incidences : en un mot, il est *dichroïque*. On l'appelle *colophène*, sa molécule paraît être deux fois plus forte que celle du *térébène* : elle est représentée par $C^{40} H^{32}$.

L'essence de térébenthine est donc formée de deux substances isomères, qui tout en conservant leur composition centésimale, subissent des modifications moléculaires remarquables, et peuvent se métamorphoser en 4 corps différents.

Le camphylène...........	= $C^{20}H^{16}$
Le térébylène............	= $C^{20}H^{16}$
Le térébène..............	= $C^{20}H^{16}$
Le colophène.............	= $C^{40}H^{32}$

L'acide azotique en agissant sur l'essence de térébenthine donne naissance à de nombreux produits, parmi lesquels on distingue 4 acides parfaitement caractérisés. Voici leurs formules :

Acide térébique.............	= $C^{14}H^{8}O^{6},2HO$
Acide térébenzique..........	= $C^{14}H^{6}O^{3}, HO$
Acide téréphtalique.........	= $C^{8}H^{2}O^{4}, HO$
Acide téréchrysique.........	= $C^{6}H^{2}O^{3}, HO$

De ces 4 acides le premier seulement est biatomique : aussi peut-il engendrer, par la distillation, un acide pyrogène monoatomique, l'acide pyrotérébique $C^{12}H^{9}O^{3}, HO$.

Le chlore agit sur l'essence de térébenthine et sur le camphre artificiel, en se substituant à une portion de leur hydrogène : on connaît en effet l'essence de térébenthine quadrichlorée $C^{20}H^{12}Cl^{4}$, et le camphre artificiel quadrichloré $C^{20}H^{12}Cl^{4}, HCl$.

M. Sobrero de Turin a fait voir dans ces derniers temps, que l'essence de térébenthine très-humide, exposée à la lumière solaire dans une atmosphère d'oxygène, se transforme en un corps cristallisé que l'on pourrait considérer comme un hydrate de camphre $C^{20}H^{16}O^{2} + 2$ aq.

L'essence de térébenthine est employée en peinture, pour étendre le vernis à l'huile. On s'en sert pour dissoudre le *copal* et le *caoutchouc* [1]. Quelquefois elle est employée à falsifier d'autres essences plus coûteuses [2].

Voilà, Messieurs, les principaux faits qui se rattachent à l'histoire chimique de l'essence de térébenthine et dont la connaissance est due, en grande partie, aux travaux de M. Deville. Si l'on étudiait avec le même soin les autres essences comprises dans le même groupe, il est probable qu'on verrait les mêmes faits se reproduire. Aussi pour me borner à un seul, je vous dirai que presque toutes les essences binaires semblent formées de deux

1. D'après M. Bouchardat, la dissolution du caoutchouc dans l'essence n'est possible qu'autant que celle-ci a été distillée 2 fois à feu nu sur de la brique pilée. On verra plus tard quel est le véritable dissolvant du caoutchouc.

2. Il est facile de découvrir la fraude, lorsque les essences fraudées appartiennent à la famille des *labiées*. A cet effet on profite de la propriété qu'a l'essence de térébenthine de dissoudre les corps gras, propriété dont sont dépourvues les essences de marjolaine, d'absinthe, de lavande, d'aspic, de sauge, de menthe poivrée, etc., etc. On introduit dans un tube gradué, des volumes égaux d'huile d'œillette, et de l'essence soupçonnée. Si celle-ci est pure, le mélange devient laiteux par l'agitation, si elle est falsifiée le mélange reste limpide.

essences isomères, donnant, par l'action de l'acide chlorhydrique, deux camphres artificiels particuliers.

Il suffira donc d'inscrire au tableau suivant leurs noms et leurs principales propriétés physiques, pour compléter en quelque sorte leur histoire.

Nom de l'essence binaire.	Molécule.	Densité.	Point d'ébullition.	Sens du pouvoir rotatoire.
Essence de térébenthine.....	$C^{20}H^{16}$	0,87	vers + 155°	↖
— de sabine..........	$C^{20}H^{16}$	0,91		
— de genièvre........	$C^{20}H^{16}$	0,84	+ 155°	↖
— de citron.........	$C^{20}H^{16}$	0,847	+ 170°	↗
— de bergamotte.....	$C^{20}H^{16}$	0,85		↗ [1]
— d'orange...........	$C^{20}H^{16}$	0,835	+ 180°	↗
— de cubèbe..........	$C^{10}H^{8}$	0,93	+ 250°	↖
— d'élémi...........	$C^{10}H^{8}$	0,852	+ 166° à + 174°	↖
— de copahu.........	$C^{10}H^{8}$	0,91	+ 245°	↖
— d'athamanta oréosélinum...........	$C^{20}H^{16}$	0,843	+ 163°	
— de pinus abies......	$C^{20}H^{16}$?		+ 167°	
— de pinus silvestris...	$C^{20}H^{16}$	0,868		

Comme les essences oxygénées qui constituent le second groupe sont très-nombreuses, nous les diviserons en trois sections.

La première comprendra les essences qu'on peut considérer comme des oxydes de carbures d'hydrogène. Le type en sera le *camphre ordinaire*.

La seconde comprendra les essences qui, par leur constitution, peuvent être comparées à des hydrures de radicaux organiques. Le type en sera l'*essence d'amandes amères*.

Dans la troisième, on trouvera les essences comparables aux éthers composés. L'*huile de gaulteria procumbens* appartient seule à cette section [2].

1. Une des deux essences constituant celle de bergamotte dévie à gauche le plan de polarisation, et sa densité est 0,877.

2. L'huile volatile de vin, ou *éther œnanthique* appartient évidemment à la troisime section ; mais nous n'examinons en ce moment que les produits naturels des végétaux : or l'éther œnanthique est un produit de la fermentation du moût de raisin.

Les essences artificielles, dont la fabrication semble destinée à prendre un si grand développement, seraient également comprises dans cette même section. On les prépare en éthérifiant des acides gras vol..tils généralement fétides. Ces éthers composés, doués de tous les caractères des essences, ont un parfum agréable, et parfois très-suave, lorsqu'on les étend avec 6 à 8 fois leur volume d'alcool. Les plus employés en Angleterre sont ceux qui portent le nom, d'*huile de poire*, d'*huile de pommes*, d'*huile d'ananas*, et d'*huile de raisin*.

On prépare l'*huile de poire* en distillant un mélange formé de 1 partie d'acide

Lorsqu'on fend le tronc et les branches du *laurus camphora*, on trouve dans le canal médullaire, des petits grains de camphre qu'on peut facilement isoler. Ordinairement on les extrait par sublimation. A cet effet, on coupe en petits morceaux les tiges et les branches, et on les distille avec de l'eau : l'alambic est recouvert d'un chapiteau rempli de paille et de branchages, sur lesquels le camphre se dépose. Pour purifier le produit brut, on le mêle avec un peu de chaux vive et de charbon, on introduit le mélange dans des fioles en verre à fond plat, et on chauffe avec ménagement : le camphre affiné se condense dans la partie froide de l'appareil.

Le camphre ordinaire, que l'on appelle aussi *camphre du Japon*, cristallise en octaèdres ; sa densité est 0,98 ; celle de sa vapeur est 5,32 ; il a une odeur que tout le monde connaît. Comme le camphre est doué d'une certaine flexibilité, on ne peut le pulvériser qu'en le broyant après l'avoir humecté avec une petite quantité d'alcool. Lorsqu'on le conserve dans un flacon fermé, sa vapeur se condense sur les parties ordinairement plus froides et y forme des petits cristaux très-nets. Il fond à + 175°, bout à + 204°, et brûle avec une flamme luisante et fuligineuse ; il est très-peu soluble dans l'eau ; il l'est notablement dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré ; sa dissolution alcoolique exerce la rotation vers la droite.

La composition du camphre est représentée par $C^{20}H^{16}O^{2}$, formule qui correspond à 4 volumes.

Si l'on fait digérer, pendant plusieurs heures, à + 100°, un mélange formé d'une partie de camphre et de 10 parties d'acide sulfurique, puis qu'on verse de l'eau sur ce mélange, on trouve que le camphre s'est métamorphosé en une huile incolore. Dans ce cas,

sulfurique, 1 partie d'huile de pomme de terre (alcool amylique), et 2 parties d'acétate de potasse. Le produit est l'éther acétique de la série amylique (*acétate d'amyle* $= C^{10}H^{11}O, C^{4}H^{3}O^{3}$).

L'*huile de pommes* est obtenue en distillant l'huile de pomme de terre avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique. Le produit brut a une odeur désagréable, mais traité par la potasse, il acquiert le parfum de la pomme. C'est un *valérate d'amyle* ($C^{10}H^{11}O, C^{10}H^{9}O^{3}$).

On obtient l'*huile d'ananas* en saponifiant du beurre, et en distillant le savon avec de l'acide sulfurique et de l'alcool. C'est un mélange de différents éthers provenant des acides volatils du beurre. On sait d'ailleurs que l'éther butyrique étendu d'alcool développe une odeur qui rappelle l'ananas. L'*huile de raisin* est aussi un mélange de différents éthers de la série amylique.

On voit donc que l'huile de pomme de terre (*alcool amylique*), substance si peu agréable à l'odorat, est la source principale des essences artificielles odorantes.

Enfin les *éthers capryliques* découverts par M. Bouis doivent figurer, par leur arome agréable, à côté des autres essences artificielles.

il s'est donc modifié moléculairement, puisque sa composition n'a pas changé.

Lorsqu'on distille du camphre avec de l'acide phosphorique anhydre, on obtient le *camphogène*, liquide dont la formule est $C^{20} H^{14}$. Dans ces circonstances, le camphre perd donc les éléments de deux molécules d'eau. Il les gagne, au contraire, si l'on fait passer sa vapeur sur de la chaux potassée, chauffée à + 400° dans un tube en verre. Il se forme ainsi de l'*acide campholique*, qui reste combiné avec l'alcali et qui, rendu libre par un autre acide, se présente sous forme d'un corps cristallisé, fusible à + 80°, entrant en ébullition à + 250° et ayant pour formule $C^{20} H^{17} O^3, HO$.

L'acide azotique chaud oxyde le camphre et le fait passer à l'état d'*acide camphorique :* $C^{20} H^{14} O^6, 2\,HO$. C'est du camphre qui, s'étant combiné avec 6 molécules d'oxygène, est devenu un acide biatomique. Distille-t-on rapidement cet acide, il abandonne les éléments de deux molécules d'eau et devient l'*acide camphorique anhydre* $C^{20} H^{14} O^6$. Résumons :

Camphre................	=	$C^{20}H^{16}O^2$	produit de la *distillation du laurus camphora.*
Camphogène.............	=	$C^{20}H^{14}$	produit de l'action déshydratante de l'*acide phosphorique anhydre* sur le camphre.
Acide campholique.......	=	$C^{20}H^{18}O^4$	produit de l'action *de la potasse* sur la vapeur de camphre.
Acide camphorique.......	=	$C^{20}H^{16}O^8$	produit de l'action *oxydante de l'acide azotique* sur le camphre.
Ac. camphorique anhydre.	=	$C^{20}H^{14}O^6$	produit de la déshydratation de l'*acide camphorique.*

Nous devons entrer dans quelques détails pour montrer qu'il est probable que le camphre est un carbure d'hydrogène oxydé.

Le camphre est sécrété par plusieurs plantes, notamment par celles qui appartiennent à la famille des *labiées*. La plupart de ces plantes sécrètent non-seulement le camphre tel que nous le connaissons, mais de plus une essence liquide qu'on appelle *essence de camphre*. Cette substance a pour formule $C^{20} H^{16} O$ et ne diffère du camphre que par une molécule d'oxygène de moins; soumise à une action oxydante, mais lente, elle passe à l'état de camphre : $C^{20} H^{16} O^2$.

Le camphre liquide paraît donc être au camphre concret ce qu'un oxyde inférieur est à un oxyde supérieur.

D'un autre côté, le *dryobalanops camphora* exsude une essence qui est évidemment formée de deux essences distinctes,

l'une solide [1], l'autre liquide. Cette dernière (le *bornéene*) est isomère avec l'essence de térébentine $C^{20}H^{16}$; soumise à l'action lente de l'acide azotique, elle s'oxyde et devient *camphre ordinaire* $C^{20}H^{16}O^{2}$.

L'on connaît donc un carbure d'hydrogène qui, en s'oxydant, passe à l'état de camphre; on connaît une essence oxygénée qui, en se combinant avec une nouvelle quantité d'oxygène, passe aussi à l'état de camphre. De tous ces faits, n'est-il pas naturel de conclure que le camphre et ses congénères sont des produits d'oxydation, ou, en d'autres termes, des *essences binaires oxydées?*

Voici la liste des principales essences ternaires qui, par leur constitution, semblent se grouper autour du camphre ordinaire :

Essence	de menthe poivrée (partie concrète).	$C^{20}H^{20}O^{2}$
—	de menthe pulegium.............	$C^{20}H^{16}O^{2}$
—	de camomille.....................	$C^{20}H^{16}O^{2}$
—	d'absinthe.......................	$C^{20}H^{16}O^{2}$
—	de lavande (partie concrète).	$C^{20}H^{16}O^{2}$
—	de rhue..........................	$C^{20}H^{20}O^{2}$
—	de carvi..........................	$C^{20}H^{14}O^{2}$
—	de cèdre (partie concrète)..........	$C^{32}H^{26}O^{2}$
—	de romarin.......................	$C^{45}H^{38}O^{2}$
—	de lavande (partie liquide).........	$C^{15}H^{14}O^{2}$

Passons à l'étude de l'*essence d'amandes amères*, qui est, pour nous, le type de la seconde section des essences oxygénées.

Quand on distille avec de l'eau les tourteaux d'amandes amères, ou bien encore les feuilles du laurier-cerise, on obtient un mélange de l'essence dont nous nous occupons, d'acide benzoïque, d'acide cyanhydrique et de *benzoïne*. En soumettant ce mélange à la distillation, après y avoir ajouté de l'eau, du chlorure de fer et de l'hydrate de chaux, on a pour produit l'essence pure d'amandes amères, qu'on rend anhydre par une distillation ultérieure sur le chlorure de calcium.

L'essence pure d'amandes amères est incolore, transparente; elle réfracte fortement la lumiere, et est douée d'une saveur brûlante et d'une odeur particulière analogue à celle de l'acide cyanhydrique (prussique); sa densité est 1,043; elle bout à + 180°; sa composition est $C^{14}H^{6}O^{2}$.

Le principal emploi de cette essence a été jusqu'à présent de servir à la parfumerie. Aujourd'hui, elle est remplacée par un de

1. La partie solide de l'essence du *dryobalanops camphora* est connue sous le nom de *camphre de Bornéo* : elle est cristalline, incolore, transparente; elle fond à + 195°, bout à + 215°. Sa composition est $C^{20}H^{18}O^{2}$. L'acide azotique lui enlève 2 molécules d'hydrogène, et la convertit en *camphre ordinaire* $C^{20}H^{16}O^{2}$.

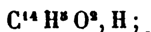
ses dérivés, la ***nitrobenzine***, substance qui, pouvant être tirée à peu de frais de l'huile de goudron, revient moins cher.

Si on expose à l'air, pendant quelque temps, de l'essence d'amandes amères, on la convertit en ***acide benzoïque***. Sous le rapport de la composition, cet acide ne diffère de la substance dont il dérive que par deux molécules d'oxygène de plus.

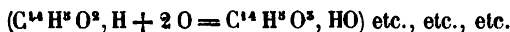
Essence d'amandes amères.. $C^{14}H^{6}O^{2}$
Acide benzoïque........... $C^{14}H^{6}O^{4}$

L'essence d'amandes amères se comporte donc vis-à-vis de l'air comme l'aldéhyde ordinaire : l'une et l'autre s'acidifient par une absorption pure et simple d'oxygène [1]. Aussi plusieurs chimistes considèrent-ils cette essence et plusieurs autres appartenant au même groupe comme des homologues de l'aldéhyde normale.

Cette essence se prête si facilement aux métamorphoses, que peu de substances donnent des dérivés aussi nombreux. MM. Liebig et Woehler ont supposé l'existence d'un radical, le ***benzoïle*** ($C^{14}H^{5}O^{2}$), et, à l'aide de cette hypothèse, ils ont coordonné tous les faits qui se rattachent à l'histoire de ces métamorphoses et en ont singulièrement facilité l'intelligence. Ainsi, ce que l'on pourrait appeler ***essence d'amandes amères***, ***chlorée***, ***bromée***, ***iodée***, ***cyanurée***, ***sulfurée***, etc., etc., ils l'appellent ***chlorure***, ***bromure***, ***iodure***, ***cyanure***, ***sulfure de benzoïle***. Dans tous les cas, ce n'est que de l'essence d'amandes amères qui a échangé une molécule de son hydrogène contre une molécule d'un autre corps. L'essence elle-même n'est que de l'***hydrure de benzoïle*** :


$$C^{14}H^{5}O^{2}, H ;$$

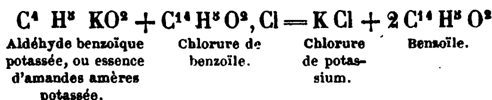
l'acide benzoïque n'est que ce même hydrure oxydé :


$$(C^{14}H^{5}O^{2}, H + 2\,O = \underbrace{C^{14}H^{5}O^{3}, HO}_{\text{Acide benzoïque.}}) \text{ etc., etc., etc.}$$

La théorie du benzoïle a le même défaut que celle de l'ammonium : elle est fondée sur l'existence d'un corps hypothétique, mais elle a l'immense avantage de simplifier les formules et de réunir en un seul faisceau des faits nombreux que l'esprit aurait de la peine à saisir isolément.

1. L'essence pure d'amandes amères, parait s'oxyder aussi dans l'estomac : car elle n'occasionne aucun accident, et de plus, on trouve de l'*acide hippurique* dans l'urine de ceux qui l'ont ingérée. Or telle est la transformation qu'éprouve l'acide benzoïque, lorsqu'il est introduit dans l'économie animale.

Quand je dis que la théorie du benzoïle (et j'entends parler de toutes les théories analogues), est fondée sur un corps hypothétique, je ne veux pas nier l'existence d'un produit composé comme doit l'être le benzoïle suivant la théorie, mais je veux dire que ces prétendus radicaux, ne peuvent pas, ainsi que les radicaux véritables, régénérer les substances d'où on les a tirés. Ainsi, rien n'est plus facile que d'isoler les radicaux de cette espèce : M. Chiozza en a fait connaître un procédé général de préparation. *Toutes les fois qu'un chlorure d'un radical organique subira l'action de son aldéhyde métallique, on isolera le radical recherché*. Exemple :



$$C^4\ H^5\ KO^2 + C^{14}H^5O^2, Cl = K\,Cl + 2\,C^{14}H^5O^2$$

Mais ce benzoïle pourra-t-il reproduire l'essence d'amandes amères, ou l'acide benzoïque, etc., etc. ? Se comportera-t-il en un mot, comme le cacodyle, et ses congénères ?

Il conviendrait donc de faire une distinction entre les radicaux organiques qui jouent le même rôle que ceux de la chimie minérale, et les radicaux organiques qui, une fois isolés, semblent impuissants à reproduire les combinaisons, où l'on suppose qu'ils existent.

La nature de cet enseignement me dispense de vous entretenir des dérivés de l'essence d'amandes amères, à l'exception de l'*acide benzoïque*, substance assez répandue dans la nature vivante, et dont on fait quelque usage dans les laboratoires.

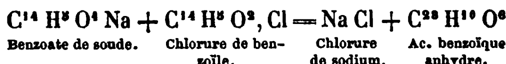
On ne prépare pas ordinairement l'acide benzoïque en oxydant l'essence d'amandes amères : ce procédé serait trop coûteux. En grand, on le retire de l'urine des herbivores [1] ; en petit, de la *résine de benjoin*. On emploie, à cet effet, divers procédés ; le plus simple consiste à placer dans un poêlon de terre une certaine quantité de benjoin en poudre ; à fixer, au moyen de colle, à l'ouverture du poêlon, une feuille de papier blanc buvard, et à superposer à cette feuille un cône en carton : on chauffe le poêlon dans un bain de sable ; la vapeur d'acide benzoïque va se condenser dans le cône, après avoir traversé le papier qui retient les matières empyreumatiques. La même quantité de benjoin fournit beaucoup plus d'acide quand on la mêle avec le quart de son poids

1. L'urine des herbivores ne contient d'ordinaire que de l'*acide hippurique*, qui se transforme en acide benzoïque.

de carbonate de soude et une portion d'eau suffisante pour former une pâte liquide. On chauffe doucement cette pâte, en l'agitant sans cesse pour éviter la fusion de la résine et faciliter la formation du benzoate de soude ; ensuite on ajoute une plus grande quantité d'eau pour dissoudre le sel qui s'est formé, et dont on sépare l'acide benzoïque en le décomposant par l'acide sulfurique.

L'acide benzoïque cristallise en lamelles ou en aiguilles soyeuses, flexibles et brillantes ; il fond à + 120°, se sublime à + 145° et bout à + 239° ; la densité de sa vapeur est 4,27 ; sa formule $C^{14} H^{5} O^{3}, HO$ correspond à 4 volumes de vapeur ; il est peu soluble dans l'eau froide, et très-soluble dans l'éther et l'alcool ; introduit dans l'économie animale, il se transforme en *acide hyppurique.*

On peut obtenir l'acide *benzoïque anhydre* en chauffant à + 130° un mélange formé d'un équivalent de chlorure de benzoïle et d'un équivalent de benzoate de soude : on obtient ainsi du chlorure de sodium et une matière blanche, cristallisant en beaux prismes obliques, fusibles à + 33°, volatils sans décomposition, entièrement neutres, et ayant la composition de l'acide benzoïque anhydre. D'après son mode de formation, il semble évident que sa constitution moléculaire n'est pas semblable à celle de l'acide benzoïque normal. En effet :



$$C^{14} H^{5} O^{4} Na + C^{14} H^{5} O^{2}, Cl = Na\,Cl + C^{28} H^{10} O^{6}$$

Benzoate de soude. Chlorure de benzoïle. Chlorure de sodium. Ac. benzoïque anhydre.

Traité par de l'eau ou des alcalis, il se transforme en acide benzoïque normal.

De tous les benzoates, celui d'ammoniaque est le seul qui soit employé comme réactif pour séparer le peroxyde de fer du protoxyde : on l'obtient en saturant à chaud de l'acide benzoïque par de l'ammoniaque caustique,

Le *benzoate d'ammoniaque* $Az H^{3}, HO, C^{14} H^{5} O^{3}$ cristallise en houppes déliquescentes, solubles dans l'alcool anhydre : par l'ébullition, et même par la simple évaporation, il se transforme en *benzoate acide d'ammoniaque*, sel qui se présente sous forme de gros cristaux réguliers.

Le *benzoate de chaux*, ou bien une partie d'acide benzoïque, et 3 parties de chaux, exposées à une température élevée, engendrent une espèce d'essence qu'on appelle *benzine*, *benzole*, *benzène*, *phène*, etc., etc. Cette substance peut aussi être obtenue par la distillation d'un grand nombre de matières végétales, et même par celle du goudron provenant de la houille.

La *benzine* est liquide, incolore, d'une saveur sucrée, d'une odeur agréable et éthérée [1]; sa densité est 0,85 ; celle de sa vapeur est 2,378 ; elle bout à + 86° ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Elle jouit de la propriété de dissoudre l'iode, et point le brome ; [2] elle dissout facilement les corps gras ; et comme elle ne se résinifie pas, on l'emploie avec succès à la place des essences, dans l'art du dégraisseur.

La benzine a pour formule $C^{12} H^6$. Une partie de son hydrogène peut être remplacée par du chlore ou par de l'hypoazotide : dans ce dernier cas, elle passe à l'état de *nitrobenzine* ($C^{12} H^5 Az O^4$), ou de *binitrobenzine* ($C^{12} H^4 Az^2 O^8$), suivant qu'elle change une ou deux molécules d'hydrogène pour autant de molécules d'hypoazotide.

La *nitrobenzine* possède une odeur mixte de cannelle et d'amandes amères ; elle sert aux parfumeurs pour remplacer l'essence d'amandes amères, dont le prix est toujours élevé. A l'exposition universelle de Londres, on a pu remarquer de grandes quantités de nitrobenzine qui figuraient à côté des *essences artificielles* destinées à la parfumerie. Lorsque M. Mitcherlich découvrit la nitrobenzine en 1834, il était loin de se douter que, quelques années plus tard, elle serait devenue un produit industriel et l'objet d'une grande consommation.

Je terminerai ce que je m'étais proposé de vous dire sur l'essence d'amandes amères en appelant votre attention sur les circonstances remarquables qui accompagnent sa formation.

Nous avons dit que l'on prépare cette essence en distillant avec de l'eau les tourteaux d'amandes amères. D'après ce procédé, il paraîtrait qu'elle préexiste dans les amandes, comme celle de citron préexiste dans l'écorce de ce fruit. Mais il n'en est rien : la preuve en est que, si l'on fait digérer du tourteau dans l'éther ou l'alcool, on n'en extrait point la moindre trace d'essence. Celle-ci se forme à la faveur de l'eau, par une espèce de fermentation qui a lieu entre deux substances qui se trouvent dans les amandes amères : l'*amygdaline* et la *synaptase*. Cette dernière est le ferment ; la première est la matière qui en subit l'action. Partout où ces deux matières se trouvent réunies en présence de l'eau,

1. La benzine du commerce a toujours une légère odeur de goudron.

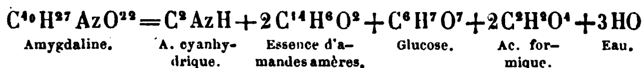
2. M. Morride a proposé la benzine comme un moyen pour séparer le brome de l'iode, et même pour doser ce dernier. Quand on verse quelques gouttes d'hypoazotide dans un liquide contenant un iodure alcalin, et qu'on ajoute ensuite deux à trois grammes de benzine, celle-ci ne tarde pas à se colorer, et à dissoudre tout l'iode. Cette réaction permet de constater très-facilement la présence d'un milligramme d'iode dans le résidu laissé par 4 litres d'eau.

elles donnent naissance à de l'essence d'amandes amères : si l'une d'elles manque, le phénomène n'a pas lieu. Ainsi, les amandes douces qui ne renferment que de la synaptase ne donnent pas d'essence d'amandes amères ; mais si l'on ajoute de l'amygdaline à une émulsion d'amandes douces, aussitôt l'essence se forme et se manifeste par son odeur caractéristique. Enfin, on peut faire de l'essence d'amandes amères tout en se passant de l'emploi direct des amandes : il suffit, à cet effet, d'ajouter un peu de synaptase à une dissolution d'amygdaline.

Cette dernière substance a été découverte par MM. Robiquet et Boutron. On la prépare en faisant bouillir dans l'alcool absolu du tourteau d'amandes amères ; on évapore la liqueur alcoolique, et on ajoute au résidu une quantité suffisante de levure de bière pour qu'il entre en fermentation ; celle-ci terminée, on filtre, on concentre le liquide, et l'amygdaline qu'il dépose sera cristallisée plusieurs fois dans l'alcool.

L'*amygdaline* se présente sous la forme de paillettes soyeuses peu solubles dans l'alcool froid, solubles, au contraire, dans l'alcool bouillant et dans l'eau. Lorsqu'elle a cristallisé dans ce dernier liquide, sa formule est $C^{40}H^{27}AzO^{22} + 6aq$.

Les corps oxydants, tels que l'acide azotique, le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, décomposent l'amygdaline en donnant naissance à de l'ammoniaque, à de l'essence d'amandes amères, à de l'acide benzoïque et à de l'acide formique. Par l'action de la synaptase, l'amygdaline se décompose en donnant d'autres produits, dont on explique la formation par l'équation suivante :



$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{40}H^{27}AzO^{22}} = \underset{\text{A. cyanhydrique.}}{C^2AzH} + \underset{\text{Essence d'amandes amères.}}{2C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Glucose.}}{C^6H^7O^7} + \underset{\text{Ac. formique.}}{2C^2H^2O^4} + \underset{\text{Eau.}}{3HO}$$

Suivant MM. Woehler et Frerichs, l'amygdaline introduite dans l'estomac produit une faible quantité d'acide cyanhydrique. M. Bernard a cependant montré le contraire, car ce physiologiste a introduit dans l'estomac d'un jeune chien de l'amygdaline et de la synaptase, sans qu'il en soit résulté aucun phénomène morbide. L'intoxication n'a eu lieu qu'après la section du nerf pneumogastrique. Toutefois, on sait que l'ingestion d'un certain nombre d'amandes amères peut occasionner des accidents fâcheux.

La *synaptase*, que l'on appelle aussi *émulsine*, est une de ces substances mystérieuses qui participent de la nature des ferments, et sur la véritable composition desquelles on ne sait rien de positif. Pour la préparer, on traite par l'eau les tourteaux d'amandes

douces, et l'on verse dans le liquide, d'abord de l'acétate de plomb, pour précipiter une matière gommeuse, puis de l'acide acétique pour coaguler la caséine; enfin on introduit une grande quantité d'alcool, après avoir précipité l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique; la synaptase se dépose alors sous forme de flocons, qui en se desséchant prennent l'apparence de la gomme.

La synaptase est soluble dans l'eau; sa dissolution se coagule à + 60°: une fois coagulée, elle perd toute son action sur l'amygdaline: d'où l'on doit conclure que pour bien préparer l'essence d'amandes amères, il faut avant de distiller, faire digérer pendant quelque temps la poudre de tourteau dans l'eau froide.

Les essences oxygénées, qui par l'ensemble de leurs propriétés se rapprochent de celle d'amandes amères, sont les suivantes :

Essence de cumin	$C^{20}H^{12}O^2$
— de ruthe	$C^{20}H^{20}O^2$
— de cannelle	$C^{18}H^8O^2$
— de fève de tonka (partie concrète)	$C^{18}H^6O^4$
— d'anis (traitée par l'acide azotique faible)	$C^{16}H^8O^4$
— de la reine des prés (spiræa ulmaria)	$C^{14}H^6O^4$
— de valériane (principe oxygéné)	$C^{12}H^{10}O^2$

De toutes ces essences celle de *valériane* mérite de notre part quelque attention, parce qu'elle est la source la plus commune de l'*acide valérique*, et partant des *valérates* employés en médecine.

L'essence de valériane brute se compose essentiellement de deux huiles volatiles, dont l'une est oxygénée, tandis que l'autre ne se compose que de carbone et d'hydrogène : elle renferme en outre plusieurs principes accidentels dont la quantité varie suivant l'âge de l'essence, et suivant les circonstances où elle a été placée.

Récente et rectifiée, elle est neutre, limpide, et d'une odeur qui n'a rien de désagréable; mais le contact de l'air la résinifie, et la rend fétide. Lorsqu'elle est vieille, elle est toujours acide et épaisse; le plus souvent elle renferme une matière camphrée, dont la formation est due, suivant M. Gerhardt, à l'action de l'humidité sur le principe hydrocarboné.

Le principe oxygéné de l'essence de valériane se transforme en *acide valérique*, en absorbant de l'oxygène. Aussi lorsqu'on distille de la racine de valériane avec une substance oxydante telle que l'acide chromique, on obtient moins d'essence, mais plus d'acide valérique. On obtient encore cet acide quand on fait passer sur de la chaux sodée convenablement chauffée, de la vapeur d'essence de valériane.

Voici le procédé pour préparer l'acide valérique au moyen de la racine de valériane. On introduit dans 5 litres d'eau 1 kilog. de racine de valériane, 100 gr. d'acide sulfurique, et 60 gr. de bichromate de potasse : après vingt-quatre heures de macération, on distille le mélange, on sature la liqueur distillée par du carbonate de soude, on l'évapore, et le résidu est distillé à son tour avec de l'acide phosphorique. L'acide valérique distille sous forme d'une huile.

On peut aussi préparer l'acide valérique, en chauffant à + 200°, et pendant plusieurs heures, un mélange d'une partie d'huile de pomme de terre (alcool amylique) et de dix parties de chaux potassée. La masse refroidie est délayée dans l'eau, saturée par un excès d'acide sulfurique, et soumise à la distillation.

L'acide *valérique*, *valérianique* ou *amylique*, est un liquide incolore d'une odeur forte de valériane, sa densité est 0,937 à + 17°. Il bout à + 175°, brûle avec une flamme blanche et fuligineuse, se dissout en petite quantité dans l'eau, et en toute proportion dans l'alcool et l'éther. Sa formule est $C^{10}H^{9}O^{3},HO$. Cet acide est à l'alcool amylique, ce que l'acide acétique est à l'alcool ordinaire. Il appartient à la famille des acides dont la formule générale est $C^{n}H^{n}O^{4}$.

Soumis à l'action du chlore, l'acide valérique produit deux acides chlorés, dans lesquels 3 et 4 molécules d'hydrogène sont remplacées par 3 et 4 molécules de chlore. Le premier est appelé *acide chlorovalérisique* ($C^{10}H^{6}Cl^{3}O^{3}, HO$), le second porte le nom d'*acide chlorovalérosique* ($C^{10}H^{5}Cl^{4}O^{3}, HO$). Les valérates sont presque tous solubles dans l'eau, ceux d'argent et de protoxyde de mercure exceptés. Les valérates alcalins et terreux, soumis à la distillation sèche, donnent l'*aldéhyde valérique* ou *valérol* ($C^{10}H^{10}O^{2}$),

Les *valérates de zinc* et de *quinine* sont employés en médecine.

La troisième section des essences oxygénées, comprend celles qui par leur constitution peuvent être comparées aux éthers composés. Nous avons dit que jusqu'à présent on n'y trouve d'autre essence naturelle que celle que l'on tire du *gaulthéria procumbens ;* mais cette section deviendrait assez riche si l'on y faisait entrer les essences artificielles.

L'essence de gaulthéria procumbens fait partie d'une essence naturelle, connue dans le commerce sous le nom de *wintergreen*, fort employée dans la parfumerie, et qu'on tire d'une plante de la famille des bruyères, plante qui existe en grande abondance à la Nouvelle-Jersey.

En soumettant le *wintergreen* à la distillation, il s'en dégage d'abord un hydrogène carboné liquide isomère de l'essence de térébenthine, puis l'essence que nous allons étudier.

L'essence pure de gaulthéria procumbens est incolore ou légèrement jaunâtre; elle a une odeur suave, bout à + 220°; sa densité est 1,18, et celle de sa vapeur est 5,42. Elle est très-peu soluble dans l'eau, et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Sa composition est représentée par $C^{16}H^{8}O^{6}$, ou mieux encore par $C^{2}H^{3}O, C^{14}H^{5}O^{5}$. Cette dernière formule nous rappelle la formule d'un éther méthylique. Les réactions que nous allons passer en revue nous prouveront que c'est la seule qui puisse être applicable à cette essence.

Lorsqu'on verse de l'essence pure de gaulthéria procumbens dans une dissolution de potasse, il se forme un magma cristallin résultant de la combinaison directe des deux matières. Dans ce cas l'essence joue le rôle d'un acide, et le produit est un *gaulthérate de potasse.* Décompose-t-on ce sel par un acide quelconque, l'essence redevient libre. Mais si au contraire, on le chauffe avec un excès de dissolution alcaline, il se décompose en *esprit de bois* qui s'en va par la distillation, et en *acide salicylique* qui reste combiné avec l'alcali.

Comparons la composition de ces deux produits avec celle de la substance dont ils dérivent, et nous aurons la preuve que l'essence de *gaulthéria procumbens* est un *éther composé*, ou si l'on veut, un salicylate de méthylène. En effet

Acide salicylique......	= $C^{14}H^{6}O^{6}$
Esprit de bois ou alcool méthylique.........	= $C^{2}H^{4}O^{2}$
	$C^{16}H^{10}O^{8}$
Essence de gaulthéria procumbens.........	= $C^{16}H^{8}O^{6}$
Différence......	$H^{2}O^{2}$ = deux molécules d'eau.

Or, nous savons qu'un alcool et un acide moins les éléments de deux équivalents d'eau forment un éther composé, et nous savons en outre qu'un éther composé reproduit l'acide et l'alcool, lorsqu'il se décompose sous l'influence des alcalis.

Il ne nous reste plus qu'à prouver qu'avec l'esprit de bois et de l'acide salicylique on peut obtenir directement l'huile de *gaultheria procumbens*. Distillons un mélange de parties égales d'acide salicylique, d'esprit de bois et d'acide sulfurique : versons

beaucoup d'eau sur le produit de la distillation ; il se déposera une matière d'aspect huileux, qui, desséchée et distillée de nouveau, présentera tous les caractères organoleptiques, physiques et chimiques de l'essence de *gaultheria procumbens*.

La science doit à M. Cahours l'histoire presque complète de ce corps remarquable.

Arrivons aux essences de la dernière classe, dont le type sera pour nous l'*essence de moutarde*.

Les graines de moutarde noire (*sinapis nigra*) de même que les amandes amères ne renferment aucune espèce d'essence : si elles en fournissent lorsqu'on distille leur tourteau avec de l'eau, cela tient à ce que deux de leurs principes immédiats réagissent l'un sur l'autre, et donnent lieu à une sorte de fermentation (fermentation sinapique) dont le produit est précisément l'essence que l'on cherche. Celui de ces deux principes qui joue le rôle de ferment est la *myrosine;* celui qui en subit l'action est l'*acide myronique*. Comme on ne connaît pas encore leur composition, on ne peut pas représenter par une équation les réactions auxquelles ils donnent lieu par leur contact mutuel. Nous dirons seulement que de même que l'on fait de toutes pièces l'essence d'amandes amères avec de l'*amygdaline* et de la *synaptase*, on fait de l'essence de moutarde avec de l'acide *myronique* et de la *myrosine*. L'analogie va encore plus loin Vous savez que si l'on introduit un peu d'amygdaline dans de l'émulsion d'amandes douces, l'odeur d'amandes amères se manifeste aussitôt : de même, si vous introduisez un peu d'acide myronique ou de myronate de potasse dans de l'eau où l'on aurait fait digérer du tourteau de graines de moutarde blanche, il s'en dégagera bientôt l'odeur caractéristique de l'essence de moutarde noire. C'est que les amandes douces et la moutarde blanche renferment, l'une la synaptase, l'autre la myrosine, c'est-à-dire deux ferments, et que ni l'une ni l'autre ne renferme de principe fermentescible.

On obtient le *myronate de potasse* en faisant bouillir le tourteau d'amandes amères avec de l'alcool à 85 centésimaux : le résidu est pressé, puis traité par l'eau à laquelle il abandonne du myronate de potasse et des matières mucilagineuses. En ajoutant de l'alcool à la liqueur, ces dernières se déposeront, tandis que le myronate de potasse restera dissous. On l'isole sous forme de cristaux, par l'évaporation.

En traitant par l'eau froide la farine de moutarde blanche, on obtient une liqueur, qui, étant concentrée à une base température, puis mêlée à de l'alcool, abandonne de la *myrosine*.

L'essence de moutarde est un liquide incolore dont les vapeurs

irritent fortement les yeux et le nez ; il désorganise promptement la peau, sa densité, à + 15°, est 1,010 ; celle de sa vapeur est 3,4 ; il bout à + 148° ; sa formule est $C^8 H^5 Az S^2$, et correspond à 4 volumes de vapeur.

On ne peut pas bien saisir la constitution de cette essence sans connaître d'abord celle de l'*essence d'ail* $C^6 H^5 S$. Celle-ci paraît être une combinaison de soufre avec un hydrogène carboné ; et comme dans cette combinaison le soufre peut être remplacée par l'oxygène, on a considéré cet hydrogène carboné ($C^6 H^5$) comme un radical à qui on a donné le nom d'*allyl*. L'essence d'ail étant donc le sulfure d'allyl, celle de moutarde serait le sulfocyanure ; de sorte que la formule rationnelle de cette dernière essence serait $C^6 H^5, C^2 Az S^2$ ou $C^6 H^5 Cy S^2$. Quoi qu'il en soit, avec l'une de ces deux essences on peut reproduire l'autre, et toutes les deux fournissent l'*oxyde d'allyl* $C^6 H^5 O$. Nous devons cet heureux rapprochement aux recherches de MM. Wertheim, Wille et Gerhardt.

L'essence de moutarde se combine directement avec l'ammoniaque, et forme ainsi la *thiosinammine* $C^8 H^8 Az S^2$, corps cristallisé qui a toutes les propriétés des alcaloïdes. Cette même essence soumise à l'action de l'oxyde de plomb hydraté, donne naissance à un autre alcaloïde, la *sinapoline* $C^{14} H^{12} Az^2 O^2$, par suite de la réaction suivante :



$$2C^8H^5AzS^2 + 6PbO + 2HO = C^{14}H^{12}Az^2O^2 + 4PbS + 2(PbO,CO^2)$$

Essence de moutarde. — Oxyde de plomb. — Eau. — Sinapoline. — Sulfure de plomb. — Carbonate de plomb.

Enfin on peut obtenir un troisième alcaloïde, la *sinammine* $C^8 H^6 Az^2$, en chauffant de la thiosinammine avec de l'oxyde de plomb :



$$C^8 H^8 Az S^2 + 2 PbO = C^8 H^6 Az^2 + 2 PbS + 2 HO$$

Thiosinammine. — Oxyde de plomb. — Sinammine. — Sulfure de plomb. — Eau.

La formation de l'essence de moutarde étant le résultat de l'action d'un ferment, on devine quelles sont les précautions à prendre pour ne pas affaiblir la propriété rubéfiante de la farine de moutarde noire. On a observé que les sinapismes préparés avec de la farine vieillie ou avariée, produisent peu d'effet, et que la farine même récente agit à peine, lorsque pour rendre le sinapisme plus efficace, on l'introduit dans l'eau bouillante. Dans le premier cas, la myrosine se dénature par l'action prolongée des agents extérieurs, dans le second cas, par l'action d'une température trop élevée : le ferment ayant perdu ses propriétés primi-

tives, n'a plus d'action sur l'acide myronique, il ne se forme plus d'essence de moutarde, et le sinapisme ne produit plus l'effet qu'on en attend.

Beaucoup de plantes donnent des essences sulfurées, dont quelques-unes paraissent semblables à l'essence de moutarde : telle est, par exemple, l'essence de *raifort;* quant aux autres, elles n'ont pas encore été assez bien étudiées pour pouvoir assurer qu'elles se ressemblent par une constitution moléculaire commune.

Voici la liste des essences sulfurées les plus connues :

Essence d'oignon,
— d'assa fœtida,
— de poivre d'eau,
— d'arum maculatum,
— de lepidium latifolium,
— — ruderale,
— — sativum,
— — compostum,
— de houblon,
— de cochlearia officinalis,
— d'alliaria officinalis,
— de graine de tropœolum majus.

Pour compléter l'étude des essences, nous avons à nous occuper des résines, qui paraissent être le produit de l'oxydation des essences elles-mêmes.

Nous avons déjà dit que, par l'action de l'air, les essences s'oxydent et se résinifient. D'un autre côté, si l'on pense que, dans la nature, les résines sont souvent accompagnées par des essences, et que fréquemment on remarque des rapports très-rapprochés de composition, on est porté à conclure que ces deux classes des corps ne peuvent pas être étudiées séparément.

Lorsqu'on fait des incisions aux tiges, aux branches et même aux racines de certains végétaux, il en découle un suc plus ou moins visqueux, quelquefois lactescent, qui se durcit peu à peu au contact de l'air, et finit souvent par devenir tout à fait solide et cassant ; sa nature chimique fut longtemps méconnue : on le considéra d'abord comme un principe immédiat, que l'on nomma, selon ses propriétés, tantôt *résine*, tantôt *gomme résine*, tantôt *baume*.

Il fut nommé *résine* lorsque, étant supposé pur, il ne se dissolvait pas dans l'eau, mais bien dans l'alcool.

Lorsqu'on le croyait formé à la fois de résine et de gomme; lorsque, imparfaitement insoluble dans l'eau, qu'il rendait lactescente, il ne trouvait d'autre dissolvant que l'alcool étendu et bouillant, on l'appela *gomme résine*.

Enfin, on lui donna le nom de *baume* lorsqu'aux propriétés particulières des résines, il joignait celle d'être aromatique et de laisser sublimer par la chaleur un acide odorant et cristallisable en petites aiguilles.

Il n'est plus permis aujourd'hui de considérer toutes ces matières comme des principes homogènes. On sait, en effet, qu'elles ne sont que des mélanges plus ou moins complexes. Pour s'en convaincre, on n'a qu'à faire agir successivement divers agents sur le même suc résineux.

Toutefois, si on laisse de côté l'idée inexacte que l'on se faisait autrefois de ces matières, leurs dénominations n'impliquent pas moins une classification, que l'on adopte encore pour les étudier. Ainsi, les *résines*, les *gommes résines* et les *baumes* représentent les trois principales divisions d'une classe très-nombreuse.

On subdivise les résines en deux groupes : 1° résines accompagnées d'une huile volatile; 2° résines isolées.

Chaque groupe peut, à son tour, être divisé en deux *sous-groupes :* celui qui comprend les résines acides, et celui qui comprend les résines neutres.

Les baumes peuvent aussi être subdivisés en trois groupes : au premier appartiennent les baumes qui contiennent de l'*acide benzoïque;* au second, ceux qui abandonnent aux alcalis de l'*acide cinnamique;* le troisième renferme les baumes où les deux acides se trouvent réunis.

Voici cette classification réunie dans le tableau suivant :

CLASSIFICATION DES RÉSINES.

Résines proprement dites.	résines avec essences.........	acides / neutres.
	résines isolées...............	acides / neutres.
Gommes résines.		
Baumes...............	à acide benzoïque.	
	à acide cinnamique.	
	aux deux acides réunis.	

Il serait aussi fastidieux que peu utile pour nous d'étudier systématiquement toutes ces matières. Nous nous bornerons à celles qui nous offriront quelque intérêt à cause de leurs applications.

La *térébenthine ordinaire* fixera tout d'abord notre attention. La plus commune provient du *pinus larix*[1]. Pour l'extraire, on pratique des incisions dans une partie écorcée du tronc : la matière qui s'en écoule est un mélange de résine et d'essence qu'il faut purifier. A cet effet, on expose au soleil ou à la chaleur d'une étuve la matière brute contenue dans des tonneaux mal joints ou dont le fond est percé de trous et recouvert de paille. Les premières portions qui s'écoulent sont les plus fluides et les plus pures; on les vend sous le nom de *térébenthine fine*, ou *térébenthine au soleil.*

Un autre procédé d'épuration consiste à mettre la térébenthine brute dans un sac de toile, où l'on fait arriver de la vapeur. L'écoulement est si rapide que l'opération se termine en quelques heures.

Le résidu qui reste dans le sac et dans les tonneaux est fondu et filtré à chaud sur de la paille. Il sert à la préparation de la *colophane* et de l'*essence de térébenthine.*

Lorsqu'on distille dans un alambic 100 kilogrammes de térébenthine, on obtient environ 12 kilogrammes d'essence de ce nom et un peu moins de 88 kilogrammes d'un résidu sec que l'on appelle *colophane.*

La colophane, ou *arcanson*, est une matière solide jaunâtre, fusible, inflammable, à cassure vitreuse; elle est insoluble dans l'eau et se combine avec les alcalis pour former ce que l'on appelle improprement le *savon de résine;* sa composition est représentée par $C^{40} H^{30} O^{4}$. Malgré la netteté de cette formule, la colophane n'est pas moins un mélange de deux et quelquefois de trois résines acides différentes (les acides *silvique*, *pimarique* et *pinique*); mais comme elles sont isomères, on conçoit comment l'analyse directe de la colophane donne un résultat très-net.

En comparant la composition de la colophane à celle de l'essence de térébenthine, on voit que la première diffère de la se-

1. Il existe plusieurs variétés de térébenthine, qui se distinguent par quelques caractères particuliers. Voici la liste des plus connues dans le commerce, et de l'arbre d'où provient chacune d'elle.

Térébenthine	de Bordeaux,	provenant du	*pinus*	*maritima.*
—	de Venise.........	—	—	*picea.*
—	d'Alsace..........	—	—	*id.*
—	des Vosges........	—	—	*larix.*
—	de Boston.........	—	—	*australis.*
—	d'Amérique.......	—	—	*strobus*
—	de Hongrie.......	—	—	*mughos.*
—	des monts Carpathes	—	—	*cimbra.*
—	du Canada........	—	—	*balsamea.*

conde par une molécule d'hydrogène de moins et deux molécules d'oxygène de plus.

$C^{20}H^{16}$ = une molécule d'essence de térébenthine.
$C^{20}H^{15}O^{2}$ = demi-molécule de colophane.

Ce qui fait croire que la colophane n'est que de l'essence de térébenthine oxydée.

La colophane donne par la distillation plusieurs carbures d'hydrogène volatils et laisse du goudron.

Voici la composition et le point d'ébullition de ces carbures, d'après Pelletier et Walter :

Rétinaphte	= $C^{14}H^{8}$ ..... bout	à + 108°	liquides.
Rétinyle	= $C^{18}H^{12}$..... —	à + 150°	liquides.
Rétinole	= $C^{32}H^{16}$..... —	à + 240°	liquides.

Rétistérène isomère de la naphtaline : bout à + 325° et fond à + 67°.

Ces carbures liquides ont été employés dans la préparation du *gaz de résine*.

Lorsqu'on brasse la colophane encore chaude avec le dixième de son poids d'eau, on obtient la *résine commune*, qui est opaque, moins colorée, moins fragile et plus fusible que la colophane.

La résine commune, mêlée avec du soufre et du suif, sert au calfatage des navires et à la préparation du mastic des fontainiers [1].

Le *baume du copahu*, les *résines animé*, *elemi*, *mastic*, et la *cire de palmier* se rapprochent de la térébenthine en ce sens qu'elles sont aussi formées d'une résine et d'une essence.

A la suite des résines précédentes, je placerai le *succin;* cette substance, bien que de nature fossile, ne doit pas moins être considérée comme une résine de la première division. On rencontre le succin en quantité notable dans les sables d'alluvion de la mer Baltique, et quelquefois dans les couches de lignite. Il paraît provenir de l'espèce d'arbre qui l'accompagne dans ses gisements, et l'on croit que, dans le principe, il n'était qu'une résine dissoute dans une essence. En effet, le succin présente parfois l'empreinte des branches et de l'écorce sur lesquelles il s'est figé. Il renferme souvent dans son intérieur beaucoup d'insectes, dont quelques-uns sont si déliés qu'ils font supposer que la masse où ils sont engagés était jadis liquide.

1. Mélange d'une partie de résine et de deux parties de brique finement pulvérisée, fondues ensemble.

Le succin forme des rognons jaunes et transparents assez semblables à la gomme, mais plus fragiles ; sa cassure est conchoïde ; sa couleur varie du jaune au brun ; sa densité est de 1,081 ; il fond à +287°, brûle en répandant une odeur aromatique, et laisse un résidu charbonneux. L'alcool absolu et l'éther n'en dissolvent que 10 à 12 p. °/₀ de leur poids ; après avoir été fondu, le succin devient complétement soluble dans l'alcool.

Cette résine renferme un acide connu sous le nom d'*acide succinique*, qu'on peut isoler en traitant le succin par les alcalis ou en le soumettant à la distillation.

L'*acide succinique* se présente sous forme de cristaux incolores, transparents, inodores, d'une saveur nauséabonde. L'eau bouillante en dissout la moitié, et l'eau froide un cinquième de son propre poids. Il est très-soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther ; il fond à +185° et bout à +245° ; il peut être sublimé à des températures plus basses.

L'acide succinique a pour formule $C^8 H^6 O^8$. Suivant quelques chimistes, cet acide serait biatomique ($C^8 H^4 O^6, 2 HO$) ; suivant d'autres, il serait triatomique ($C^8 H^3 O^5, 3 HO$). Par des sublimations réitérées, il deviendrait anhydre ($C^8 H^4 O^6$) dans le premier cas, monoatomique ($C^8 H^3 O^5, HO$) dans le second.

Le succin n'est pas la seule source de cet acide. On peut en préparer des quantités considérables en faisant agir l'acide azotique sur les corps gras. M. Dessaignes l'a obtenu en oxydant l'acide butyrique. L'*asparagine* et le *malate de chaux* peuvent, par une espèce de fermentation, en fournir à leur tour sous forme de *succinate d'ammoniaque*.

De tous les succinates, ce dernier est le seul qui soit employé pour séparer le peroxyde de fer du protoxyde et ainsi que de plusieurs autres oxydes métalliques.

On prépare ce réactif en neutralisant l'acide succinique par de l'ammoniaque. La solution, neutre d'abord, s'acidifie en s'évaporant, et fournit des prismes à 6 faces, fort solubles dans l'eau, inaltérables à l'air, et pouvant se sublimer sans altération. La formule de ce sel acide est $H^3 Az, (HO)^2, C^8 H^4 O^6$.

Parmi les résines les plus employées, dépourvues d'essence je vous citerai la *résine copal*. Elle s'écoule de l'*hymenea verrucosa ;* elle est dure, presque incolore, inodore et insipide. Insoluble dans l'alcool anhydre, elle se ramollit dans l'alcool bouillant, et finit par y devenir soluble après qu'elle a éprouvé l'action de la vapeur de l'alcool lui-même ; elle se gonfle dans l'éther et s'y dissout ensuite ; elle ne se combine pas avec les alcalis.

Lorsque après avoir été broyée, on la garde à l'étuve pendant

un mois, elle subit un commencement de combustion et devient très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Le copal paraît formé de cinq résines différentes, dont une seulement serait neutre.

La *gomme laque*, qui est aussi formée de cinq résines et qui est si employée [1]; la *résine icica*, formée seulement de trois résines; celle de *jalap*, souvent employée en médecine; celles de la *racine de rhubarbe* et de *gaïac*, se groupent autour de la résine copal.

La *gomme ammoniaque* (résine de l'*heracleum gummiferum*), l'*assa fœtida*, l'*euphorbe*, le *galbanum*, le *sang-dragon*, la *gomme gutte*, la *myrrhe*, le *sagapenum*, l'*encens*, la *scammonée*, et d'autres moins importantes, font partie de la division des *gommes-résines*. Presque toutes ces substances sont employées en médecine.

Nous avons dit que les *baumes* n'étaient que des résines contenant de l'acide benzoïque ou cinnamique. D'après les recherches de M. Fremy, il semble très-probable que ce que nous appelons *baume* n'est qu'une essence que l'air a altérée.

Le *benjoin*, si employé en parfumerie et même en médecine [2], est un baume à acide benzoïque. Nous savons déjà qu'il sert de matière première pour la préparation de cet acide.

Il paraît que le benjoin, au moment où il vient d'être sécrété, contient deux substances liquides différentes : l'une qui deviendra la partie résineuse, l'autre l'acide benzoïque.

Le *baume du tolu*, qui provient du *toluifera balsamum*, se compose d'acide cinnamique ($C^{18}H^7O^3, HO$) et de deux résines, dont l'une a pour formule $C^{18}H^{32}O^6$, et l'autre $C^{36}H^{20}O^{10}$. Traitées par l'acide azotique, puis soumises à la distillation, ces ré-

1. C'est la *gomme laque*, qui sous forme de petits bâtons ou d'écailles, sert à souder les pièces de terre, et de faïence. Elle entre aussi dans la fabrication de la *glu-marine*, et de la *cire à cacheter*.

La cire à cacheter est formée de 48 parties de laque en écailles, de 12 parties de térébenthine, de 1 partie de baume du Pérou, et de 36 parties de vermillon. On remplace le vermillon par du vert-de-gris, quand on veut de la cire verte, ou par du noir de fumée, quand on veut de la cire noire.

2. Il sert principalement à la préparation de l'*eau hémostatique de Pagliari*, dont voici la formule.

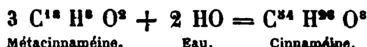
On fait bouillir pendant 6 heures dans un pot de terre vernissée, un mélange formé de 1 partie d'alun, $\frac{2}{3}$ de benjoin, et 10 parties d'eau. On agite sans cesse la masse dont le volume doit être entretenu constant par des additions successives d'eau bouillante. On filtre la liqueur, et on la conserve dans des vases en verre, hermétiquement fermés.

Suivant les essais de M. Sédillot, cette eau a la propriété de coaguler complétement le sang, lorsqu'elle y est mêlée dans la proportion d'un cinquième.

sines donnent de l'essence d'amandes amères ; distillées à sec, elles produisent le *benzoène* $C^{14} H^{8}$, substance qui a été étudiée avec soin par M. Deville.

Le *baume du Pérou* est tantôt liquide, tantôt solide ; le baume liquide contient une résine, de l'acide cinnamique et deux substances, dont l'une est liquide (la *cinnaméine*, $C^{54} H^{26} O^{8}$), l'autre solide (la *métacinnaméine*, $C^{18} H^{8} O^{2}$) : la première, soumise à l'action de la potasse, se décompose en acide cinnamique et en *péruvine*[1] ; par le simple contact avec l'acide sulfurique, elle s'assimile les éléments des quatre molécules d'eau et se résinifie ; la seconde se transforme, à son tour, par l'action de la potasse, en acide cinnamique.

Il paraît résulter de tous ces faits (dont on doit la connaissance à M. Fremy) que la résine et l'acide cinnamique du baume du Pérou proviennent, l'une de l'hydratation de la *cinnaméine*, l'autre de l'oxydation de cette dernière et à la fois de la *métacinnaméine*, et que ces deux substances ne diffèrent entre elles que par les éléments de deux molécules d'eau :


$$3\ C^{18} H^{8} O^{2} + 2\ HO = C^{54} H^{26} O^{8}$$

Si l'on fait abstraction des résines employées en médecine ou en parfumerie, le principal usage de ces substances est de servir à la confection des vernis[2].

1. Matière neutre dont la formule est $C^{18} H^{12} O^{2}$, et qui a la propriété de se transformer en essencé d'amandes amères, dès qu'on la traite par l'acide azotique.

2. Les vernis sont généralement des dissolutions de résines, de gommes-résines ou de baumes dans l'alocol, les essences, les huiles grasses siccatives. Voici quelques recettes des principaux vernis.

Vernis à l'alcool.

6 parties sandaraque.
3 parties mastic.
1 partie résine élémi.
$\frac{1}{4}$ partie térébenthine de Venise.
4 parties verre pilé.
32 parties alcool absolu.

Quand la dissolution est opérée, on filtre la liqueur à travers du papier dans un entonnoir recouvert. On applique ce vernis sur des objets durs, tels que tabatières, étuis, etc , etc. On peut lui substituer le vernis à la *gomme laque.*

Vernis à la gomme laque.

6 à 8 parties gomme laque en écailles, pulvérisée, et exposée à l'air depuis un an.
3 à 4 parties sandaraque.
1 partie térébenthine de Venise.
4 parties verre pilé.
60 parties alcool.

La provenance, la composition chimique, les propriétés du *caoutchouc* et de la *gutta-percha*, assignent à ces deux substances une place à la suite des essences et des résines.

On trouve le caoutchouc dans le suc de plusieurs euphorbiacées. Il provient de Java et de diverses parties de l'Amérique du Sud, comme le Brésil et la Guyane. Les arbres qui le fournissent sont le *siphonia cahucha*, et le *ficus elastica*.

Pour obtenir le caoutchouc, on pratique aux arbres des incisions, par lesquelles s'écoule un suc qu'on reçoit sur des moules en argile sèche, ayant la forme de bouteilles arrondies, ou ellipsoïdales : le liquide s'épaissit à l'air, et forme des couches qui se soudent en se superposant. Lorsque l'épaisseur du suc concrété a atteint 4 à 5 millimètres, et que la solidification est suffisante, on brise la terre on la fait sortir par le goulot de l'enveloppe solidi-

Si la laque est préalablement blanchie par le chlore, on obtient un vernis presque incolore.

Vernis très-brillant qui n'a besoin ni de poli ni de ponçage.

120 parties succin fondu.
120 parties sandaraque.
120 parties mastic.
1000 parties alcool absolu.

On fait digérer au bain de sable jusqu'à dissolution, et on remue de temps en temps.

Vernis à poncer pour les meubles.

500 parties gomme laque préparée.
1000 parties alcool

La dissolution doit être faite à + 50° dans un matras fermé avec une vessie.

Vernis pour chaises, tables, etc., etc.

90 parties copal fondu, pulvérisé, et exposé à l'air pendant un an.
75 parties térébenthine de Venise.
180 parties sandaraque.
90 parties mastic.
1000 parties alcool.
125 parties verre pilé.

Vernis pour bois, fil de fer, grilles, et galeries.

69 parties sandaraque.
60 parties laque préparée.
120 parties résine blanche.
120 parties térébenthine de Venise.
120 parties verre pilé.
1000 parties alcool.

On dissout le tout à une douce chaleur.

Vernis à l'essence de térébenthine.

24 parties mastic.
3 parties térébenthine de Venise.
1 partie camphre.
10 parties verre pilé.
72 parties essence de térébenthine.

On l'applique sur les peintures à l'huile, les cartes géographiques, les dessins, et

fiée, et l'on obtient ainsi le *caoutchouc brut* en forme de poires creuses : quelquefois le moulage se fait sur une plaque de terre que le suc enveloppe.

Le caoutchouc pur est solide, blanc, translucide : sa densité est 0,925 : à une température douce il est souple et élastique, ses surfaces exemptes de tout corps étranger, et coupées récemment, adhèrent et se soudent entre elles dès qu'on les met en contact les unes avec les autres, même sous une faible pression. Près de 0° ou au-dessous, il subit une contraction notable, devient dur, très-peu adhésif, à peine extensible; il ne reprend ses caractères primitifs qu'à + 35° à + 40°.

Le caoutchouc perd beaucoup de sa ténacité et se ramollit lorsqu'il est exposé à la vapeur d'eau : chauffé de + 45° à + 120°, il perd sa consistance, et ses morceaux deviennent de plus en plus susceptibles de s'agglutiner entre eux : entre + 148° à + 155° il devient visqueux, et adhère aux corps durs et secs : vers + 200° il fond : entre + 200° et 230° il est huileux et très-brun [1]. Mis en

les gravures. Le papier doit être préalablement enduit avec une dissolution de colle de poisson, qui empêche que le vernis ne pénètre à travers le papier et le rende transparent.

Vernis à l'essence dit vernis mutatif.

120 parties laque en grains.
120 parties sandaraque ou mastic.
15 parties sang-dragon.
2 parties curcuma.
150 parties verre pilé.
60 parties térébenthine de Venise.
980 parties essence de térébenthine.

Ce vernis est appelé *mutatif* ou *changeant*, parce qu'étant appliqué sur les métaux, tels que cuivre, laiton, étain, ou sur des meubles ou boiseries, il leur communique une couleur et un éclat qui, pour l'aspect, les rapproche des métaux précieux.

Vernis couleur d'or.

8 parties laque en grains.
8 parties sandaraque.
4 parties térébenthine de Venise.
1 partie sang-dragon.
$\frac{1}{4}$ partie curcuma.
64 parties essence.

Vernis à graver sur cuivre.

46 parties cire jaune.
30 parties mastic.
13 parties asphalte.

Vernis pour graver sur verre.

15 parties mastic.
30 parties cire.
7 parties asphalte.
2 parties térébenthine.

1. Dans cet état, il est très-propre à préserver de l'oxydation le fer et l'acier.

contact avec un corps en ignition, il s'allume et brûle avec une flamme lumineuse et enfumée.

En examinant au microscope des lamelles très-minces en caoutchouc, on y observe des pores très-multipliés, irrégulièrement arrondis, communiquant entre eux, qui se dilatent sous l'influence capillaire des liquides sans pouvoir dissolvant sur la substance elle-même.

La porosité du caoutchouc explique sa facile pénétrabilité par différents liquides dépourvus d'action chimique notable sur lui. L'eau offre un des exemples les plus intéressants de ce phénomène. D'après M. Payen, 100 parties de tranches minces de deux variétés de caoutchouc[1], immergées pendant trente jours dans l'eau, en ont absorbé, les unes 18,7, les autres 26,4.

Plusieurs carbures d'hydrogène liquides obtenus par la distillation du goudron de houille, l'essence de térébenthine parfaitement anhydre, le sulfure de carbone, la benzine et l'éther gonflent le caoutchouc et le dissolvent en partie; les huiles grasses n'en dissolvent que très-peu; l'eau et l'alcool n'en dissolvent point.

L'action partielle des dissolvants prouve que le caoutchouc n'est pas une substance homogène. En effet, M. Payen a trouvé dans le caoutchouc du commerce : 1° le caoutchouc facilement soluble, ductile, adhésif; 2° une matière tenace, élastique, dilatable, peu soluble; 3° des matières grasses; 4° une essence; 5° une substance colorante; 6° des matières azotées; 7° de l'eau dont la proportion peut s'élever jusqu'à $\frac{26}{100}$.

Le meilleur dissolvant du caoutchouc est un mélange composé de 6 à 8 parties d'alcool anhydre et de 100 parties de sulfure de carbone. En effet, si l'on ajoute cette proportion d'alcool à du sulfure de carbone contenant assez de caoutchouc pour se maintenir à l'état d'une gelée légèrement consistante trouble ou opaline, on voit s'opérer une liquéfaction et une clarification rapides[2].

1. On distingue dans le commerce 4 variétés de caoutchouc :

1re Caoutchouc blanc opaque en masses plus ou moins volumineuses.

2e Caoutchouc en feuilles ou lames irrégulières légèrement jaunâtres, et translucides.

3e Caoutchouc en feuilles épaisses, ou masses globuleuses, creuses ou pleines, ayant une teinte brune grisâtre et opaque.

4e Caoutchouc brun, plus ou moins translucide, et jaune fauve lorsqu'on le découpe en tranches minces.

2. Pour étirer le caoutchouc en fils, on prépare une pâte en employant le sulfure de carbone mêlé avec 5 centièmes d'alcool ordinaire : celui-ci contient 15 centièmes d'eau qui s'opposent à la dissolution. On réunit ainsi les conditions favorables d'un gonflement du caoutchouc qui aide à malaxer la matière, et facilite son passage à la filière, sans opérer une véritable dissolution qui diminuerait beaucoup la ténacité du produit.

En soumettant à + 100° des fils assez tendus pour que leur longueur soit sextu-

Le caoutchouc est composé de $C^8 H^7$; lorsqu'on le distille, il donne différents carbures d'hydrogène, parmi lesquels il en est deux (*caoutcheine*, *hevéene*) qui sont isomères avec le gaz oléfiant; quelques autres ont la composition de l'essence de térébenthine ; la plupart dissolvent bien le caoutchouc sec et divisé.

Le chlore liquide ou gazeux attaque à peine le caoutchouc; les acides sulfurique et azotique concentrés l'altèrent rapidement, surtout lorsqu'ils sont mêlés en proportions équivalentes; l'acide chlorhydrique, tous les acides faibles, la plupart des gaz et les solutions alcalines n'exercent sur lui aucune action appréciable.

Le soufre se combine directement avec le caoutchouc, pourvu que la température soit à + 140° ou à + 160° : cette combinaison a même lieu à froid par l'intermédiaire de certains dissolvants spéciaux. Suivant les conditions de l'expérience, le caoutchouc peut, en se combinant avec le soufre, devenir sec, très-dur, fragile, ou, au contraire, acquérir une souplesse et une élasticité que les différentes températures ne changeront plus désormais. Dans ce dernier cas, il porte le nom de *caoutchouc volcanisé*. C'est sous cette forme, dans laquelle il ne redoute plus ni les chaleurs tropicales, ni les froids polaires, que l'industrie l'utilise pour le faire servir à une multitude d'usages.

MM. Hancock et Broding volcanisent le caoutchouc à chaud, soit en en immergeant des feuilles, pendant dix à quinze minutes, dans le soufre fondu à + 120°, soit en le triturant à chaud avec 10 à 12 centièmes de soufre, ou bien avec 7 centièmes seulement, auxquels on en ajoute 5 de carbonate de plomb.

Parkes de Birmingham volcanise le caoutchouc à froid : son procédé a l'immense avantage d'être applicable à des objets confectionnés et de ne pas leur communiquer d'odeur désagréable. Voici comment il opère :

Il plonge les objets en caoutchouc façonné dans une liqueur formée de 100 p. de sulfure de carbone et de 2,5 p. de chlorure de soufre [1] : au bout d'une minute, il les retire et les dessèche, à

plée, leur longueur actuelle devient permanente, et ils se prêtent à une deuxième extension semblable : en sorte que en réitérant plusieurs fois de suite l'extension acquise, la longueur primitive se trouve augmentée dans un rapport considérable. Le diamètre étant diminué en proportion de cet énorme allongement, les fils parviennent à un degré extrême de finesse.

La découverte de cette nouvelle propriété du caoutchouc est due à M. Gérard.

1. On prépare le chlorure de soufre ($Cl S^2$) en faisant arriver un courant de chlore dans une cornue tubulée où se trouve du soufre entretenu liquide par une température de + 125° à + 130°. Les deux corps se combinent, et passent sous forme liquide, dans un récipient refroidi.

Le chlorure de soufre est jaune légèrement orangé, d'une odeur désagréable. Sa

l'aide d'un courant d'air, dans une étuve chauffée à + 22° ou + 25° ; dès que ces objets sont secs, il les plonge de nouveau dans le mélange liquide, où ils restent environ une minute et demie; il les fait sécher comme la première fois, les lave dans une faible solution alcaline, puis dans l'eau commune.

Dans cette opération, le caoutchouc, dont je suppose l'épaisseur égale à 2 ou 3 millimètres, absorbe quatre fois son poids de la dissolution et retient de 10 à 15 centièmes de soufre. Si l'on volcanisait du caoutchouc dont l'épaisseur serait moindre, on augmenterait la dose du chlorure de soufre et on diminuerait la durée de l'immersion ; on ferait le contraire si l'on avait à volcaniser des feuilles dont l'épaisseur serait plus forte que 3 millimètres.

On peut aussi volcaniser le caoutchouc en le laissant immergé, pendant deux à trois heures, dans du soufre fondu à + 112° ou à + 116°, et en l'exposant ensuite, pendant quelques minutes, à une température comprise entre + 150° et + 160°. Enfin, suivant M. Payen, on volcanise encore le caoutchouc en le mêlant, à l'aide d'un broyeur mécanique, avec 12 à 20 centièmes de fleurs de soufre, et en le chauffant ensuite à + 150° ou à + 160°.

Si les applications du caoutchouc ordinaire sont très-nombreuses, celles du caoutchouc volcanisé le sont encore davantage : cela est dû à son imperméabilité absolue, à sa souplesse, son inaltérabilité et sa facilité à prendre toutes les formes. On en a fait des appareils chirurgicaux, des coussins électriques, des courroies, des fils, des ressorts, des rouleaux, des tubes, des robinets, des chaussures, des vêtements, des mastics inaltérables [1], etc., etc.

Depuis quelques années, il nous arrive de l'île de Singapore, des îles Malaises et de la péninsule de Malacca, une substance analogue au caoutchouc et qui porte le nom de *gutta-percha :* c'est l'*isonandra percha* de Hooker (famille des *sapotées*, genre *bassia butyracea*) qui la fournit.

La gutta-percha du commerce, outre quelques matières étrangères, telles que sels solubles, et insolubles, matières organiques

densité est 1,687 : il bout à + 138° : la densité de sa vapeur est 4,67. L'eau le décompose en acide chlorhydrique, sulfurique, et sulfureux.

On connaît 3 combinaisons du chlore avec le soufre : le protochlorure = $S^2\,Cl$: le bichlorure = $S\,Cl$: le chlorure intermédiaire = $S^4\,Cl^3$.

1. M. Maissiat a trouvé un mastic au caoutchouc, qui paraît devoir rendre de grands services. Il le prépare en mêlant de la chaux éteinte à du caoutchouc fondu à + 210° : si l'on veut que le mastic soit mou, la quantité de la chaux sera la moitié de celle du caoutchouc ; si on le veut plus ferme quoiqu'un peu souple, les deux quantités seront égales. Ces mastics toujours ductiles, interposés entre le goulot d'un flacon, et un obturateur usé sur les bords, produisent une fermeture hermétique. Si l'on tenait à ce que la surface extérieure du mastic séchât, on emploierait pour 2 parties de caoutchouc, 1 partie de chaux, et 1 partie de minium.

azotées, substances grasses, matières colorantes, et oxyde de fer, se compose, suivant M. Payen, de trois principes immédiats nettement caractérisés :

1° La *gutta* pure dont la proportion oscille entre 75 à 82 pour °/₀ ;

2° L'*albane* qui ne dépasse pas les 16 pour °/₀ ;

3° La *fluavile* qui ne va jamais au delà de 6 pour °/₀.

La gutta-percha a la même composition élémentaire que le caoutchouc : lorsqu'elle est pure, elle est blanche, translucide, plus dure à froid et plus molle à chaud que le caoutchouc, bien moins élastique à toutes les températures ; à + 100°, elle est très-souple, facile à pétrir et à prendre toutes sortes de formes ou empreintes, qu'elle garde après le refroidissement ; à une douce température, on peut l'étirer en fils qui s'allongent ou s'étendent sous un certain effort de traction.

Mêlée à deux fois son poids de caoutchouc et volcanisée, elle sert à confectionner les objets auxquels conviennent une fermeté plus grande et une extensibilité moindre que celle du caoutchouc.

Je terminerai ce que j'avais à vous dire sur les sécrétions neutres végétales en vous entretenant de quelques-unes de ces matières qui paraissent propres seulement à quelques plantes et qui n'offrent pas moins un grand intérêt, ne fût-ce que sous le rapport de la science.

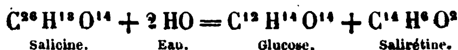
Dans l'écorce du *salix alba* et du *populus tremula* existe une substance qu'on appelle *salicine* et qu'on isole par le procédé suivant :

On fait bouillir de l'écorce de saule dans de l'eau et l'on verse dans la décoction une certaine quantité de sous-acétate de plomb, qui donne lieu à un dépôt abondant ; on filtre la liqueur et l'on précipite par l'acide sulfurique l'excès de plomb qu'elle contient : la dissolution, étant évaporée, laisse déposer la *salicine* sous forme de cristaux. On peut aussi préparer cette substance en faisant bouillir de la *populine* (principe neutre cristallisable des feuilles du *populus tremula*) avec de l'eau de barite.

La salicine cristallise en aiguilles blanches, inodores, amères et neutres ; elle fond à + 120° et se décompose à une température plus élevée ; elle est insoluble dans l'éther, soluble dans 20 parties d'eau froide, et en toute proportion dans l'eau bouillante et dans l'alcool ; ses dissolutions dévient le plan de polarisation vers la gauche ; elle a pour formule $C^{26}H^{18}O^{14}$; elle paraît anhydre, puisqu'elle se décompose avant de diminuer de poids. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge, ce qui explique

pourquoi l'écorce de saule et de peuplier devient rouge dans les endroits où on la touche avec cet acide.

La salicine, bouillie avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, s'assimile les éléments de deux molécules d'eau et se dédouble en *glucose* et en un corps résineux qu'on appelle *salirétine* ($C^{14}H^{6}O^{2}$).



$$C^{26}H^{18}O^{14} + 2\,HO = C^{12}H^{14}O^{14} + C^{14}H^{6}O^{2}$$

Salicine. Eau. Glucose. Salirétine.

La *synaptase* fait subir à la salicine une transformation analogue, à cela près qu'il se forme une substance cristallisable que l'on appelle *saligénine* ($C^{14}H^{8}O^{4}$).

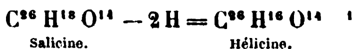


$$C^{26}H^{18}O^{14} + 4\,HO = C^{12}H^{14}O^{14} + C^{14}H^{8}O^{4}$$

Salicine. Eau. Glucose. Saligénine.

La saligénine et la saliretine ne diffèrent que par les éléments de deux équivalents d'eau, et la première de ces deux substances peut être transformée dans la seconde par l'action des acides étendus.

L'acide azotique (à 20° aréométriques), mis en contact pendant quarante-huit heures avec la salicine, lui enlève 2 équivalents d'hydrogène et la transforme en une matière cristallisable appelée *hélicine* ($C^{26}H^{16}O^{14}$).



$$C^{26}H^{18}O^{14} - 2\,H = C^{26}H^{16}O^{14}$$ [1]

Salicine. Hélicine.

L'acide azotique concentré transforme la salicine en *acide oxalique* et *acide carbazotique*.

Enfin, la salicine, soumise à l'action oxydante d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, absorbe de l'oxygène et se décompose en acide formique et en acide salicyleux ($C^{14}H^{6}O^{4}$ = essence de *spiræa ulmaria*, ou reine des prés)[2].

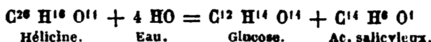


$$C^{26}H^{18}O^{14} + 44\,O = 6\,C^{2}H^{2}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4}$$

Salicine. Ac. formique. A. salicyleux.

1. L'*hélicine* cristallisée renferme 3 équivalents d'eau qu'elle perd à + 100°.

2. L'*acide salicyleux* peut encore être obtenu en soumettant l'hélicine à l'action de la levure de bière, ou de la synaptase :



$$C^{26}H^{16}O^{14} + 4\,HO = C^{12}H^{14}O^{14} + C^{14}H^{6}O^{4}$$

Hélicine. Eau. Glucose. Ac. salicyleux.

Cet acide, ou si l'on veut cette essence est employée aujourd'hui comme un excellent diurétique.

Ainsi, la salicine, en perdant de l'hydrogène, devient de l'*hélicine*.

Sous l'action des *acides*, elle s'assimile les éléments de l'eau et se décompose en *glucose* et en *saliretine*.

Sous l'action de la *synaptase*, elle s'assimile encore de l'eau et se décompose en *glucose* et en *saligénine*.

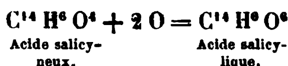
Sous l'action de l'*oxygène*, elle se transforme en *acide formique* et en *acide salicyleux*.

Sous l'action de l'*acide azotique concentré*, elle se transforme en *acide oxalique* et en *acide carbazotique*.

Si l'on pense que la *salicine* peut perdre successivement une, deux, trois molécules d'hydrogène, gagner une, deux, trois molécules de chlore et former trois *salicines chlorées;* si l'on pense que la *saligénine* et l'*hélicine* peuvent, à leur tour, présenter des phénomènes semblables de substitution, on voit de suite combien la salicine est féconde en métamorphoses, et pourquoi ce corps intéresse les chimistes à un si haut point.

Je ne vous parlerai pas de toutes les transformations de l'acide salicyleux; mais je vous dirai comment il passe à l'état d'acide salicylique, car ce dernier acide me prêtera l'occasion de vous signaler un des faits qui ont le plus contribué à simplifier et à faire avancer la chimie organique.

Lorsqu'on chauffe l'acide salicyleux avec un excès d'hydrate de potasse, il y a décomposition d'eau, il se dégage de l'hydrogène, et l'oxygène équivalent se fixe sur l'acide salicyleux et le fait passer à l'état d'acide salicylique. En effet, si après que le dégagement de l'hydrogène a cessé, on dissout la masse dans l'eau, et si l'on verse dans la dissolution un léger excès d'acide chlorhydrique, il s'y formera un dépôt cristallin d'acide salicylique. Cet acide ne diffère de celui dont il dérive que par 2 équivalents d'hydrogène de plus.



$$C^{14}H^{6}O^{4} + 2\,O = C^{14}H^{6}O^{6}$$

Acide salicyneux. — Acide salicylique.

L'acide salicylique, préparé de cette manière, est le même que l'on tire de l'*essence de gaultheria procumbens;* il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; il cristallise en longues aiguilles volatilisables par la chaleur. Cet acide peut subir différentes métamorphoses par substitution; leurs produits ont ceci de remarquable que, traités par un excès de chaux ou de barite, ils abandonnent les éléments de deux molécules d'acide carbonique et se transforment en des corps homologues appartenant à une autre série.

Les séries chimiques sont construites avec des termes qui, par leur mode de génération ou par leurs métamorphoses, se rattachent à la même substance. Ainsi, pour donner un exemple, on considère comme appartenant à la *série benzoïque* tous les composés qui dérivent de l'acide benzoïque ou qui peuvent le produire. Il en est de même de la série salicylique relativement à l'acide de ce nom : or, tous les termes de cette série, en perdant les éléments de deux molécules d'acide carbonique, passent dans la *série phénique*, qui est à l'acide phénique ce que sont les autres séries aux acides dont nous venons de parler.

L'*acide salicylique* ($C^{14} H^6 O^6$) peut donc passer à l'état d'*acide phénique* ($C^{12} H^6 O^2$).[1]

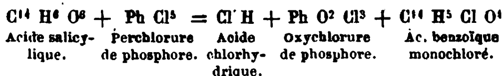
On sait depuis longtemps qu'un corps défini, en perdant une partie de ses éléments, peut se transformer en un corps également bien défini ; mais c'est depuis peu que l'on a rapproché méthodiquement ces sortes de métamorphoses, et que l'on a démontré comment on pouvait, en partant d'une molécule complexe, arriver, par des éliminations successives, à une molécule beaucoup moins complexe, et comment il était possible de descendre l'échelle organique et s'arrêter à chaque échelon. On a ainsi perfectionné la méthode expérimentale ; on a prévu de nombreuses transformations qui, plus tard, se sont réalisées, et les recherches se sont soustraites aux chances incertaines du hasard.

Les chimistes qui ont le plus contribué à accomplir cette heureuse réforme sont ceux de l'école unitaire.

Par un procédé analogue à celui qui sert à extraire la salicine, on peut tirer des feuilles du *populus tremula* une substance cristallisée neutre, qu'on a nommée *populine*. Elle a été découverte par M. Braconnot et étudiée par M. Piria.

La *populine* a une saveur amère et à la fois douceâtre ; chauffée, elle fond facilement en un liquide incolore et transparent ; elle brûle comme une résine en répandant une odeur aromatique ;

1. Tout récemment M. Chiozza en faisant agir le perchlorure de phosphore sur l'acide salicylique, est parvenu à le faire passer à l'état d'acide *benzoïque monochloré*.



$$C^{14} H^6 O^6 + Ph\,Cl^5 = Cl\,H + Ph\,O^2\,Cl^3 + C^{14} H^5\,Cl\,O^4$$

Depuis longtemps M. Cahours a observé qu'en mettant le perchlorure de phosphore en contact avec certains acides organiques volatils à 4 ou 6 équivalents d'oxygène, on obtient de l'oxychlorure de phosphore, de l'acide chlorhydrique, et les chlorures des radicaux de ces acides. Cette règle que l'on pouvait considérer comme générale, est quelque peu modifiée par la découverte de M. Chiozza.

elle exige, pour se dissoudre, 2000 parties d'eau froide et environ 78 parties d'eau bouillante; elle est encore plus soluble dans l'alcool chaud ; ses dissolutions dévient à gauche le plan de polarisation.

La populine a pour formule $C^{40}H^{22}O^{16} + 4$ aq. A $+ 100°$, elle devient anhydre ; soumise à l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, elle donne naissance à une grande quantité d'acide salicyleux.

Bouillie avec de l'acide azotique très-concentré, elle se transforme en acide *phénique trinitré* (acide carbazotique) et en acide oxalique.

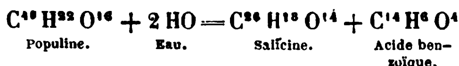
Sous l'influence des acides, elle se dédouble en acide benzoïque, en saligénine et en glucose ; sa composition rend compte de cette métamorphose, puisqu'elle représente ces trois substances, moins quatre molécules d'eau.



$$C^{14}H^6O^4 + C^{14}H^8O^4 + C^{12}H^{12}H^{12} - 4\,HO = C^{40}H^{22}O^{16}$$

A. benzoïque. Saligénine. Glucose anhydre. Eau. Populine.

M. Piria, ayant pensé que le résultat de l'action des acides pouvait être interprété de manière à considérer la populine comme une combinaison d'une molécule d'acide benzoïque avec une molécule de salicine, moins 2 équivalents d'eau, a tenté de la décomposer de façon à obtenir ces deux produits. Il y est parvenu en en faisant bouillir, pendant quelques minutes, avec de l'eau de barite : la populine ayant disparu, il n'a trouvé dans la liqueur que de l'acide benzoïque et de la salicine. Voici comment il explique cette réaction :



$$C^{40}H^{22}O^{16} + 2\,HO = C^{26}H^{18}O^{14} + C^{14}H^6O^4$$

Populine. Eau. Salicine. Acide benzoïque.

MM. Biot et Pasteur ont vu que le pouvoir rotatoire de la populine est le même que l'on trouverait à un liquide où seraient dissous de la salicine et de l'acide benzoïque dans les proportions indiquées par la formule théorique imaginée par M. Piria : observation importante, parce qu'elle prouve que, dans les *formules dites rationnelles* qu'on s'accorde à considérer comme l'expression d'une hypothèse, il peut y avoir, dans certains cas, quelque chose de réel.

Si l'on fait dissoudre à froid de la populine dans 10 à 12 fois son poids d'acide azotique pur ($d = 1,30$), il se produit un nouveau corps que M. Piria appelle *benzo-hélicine*. Ce corps, sous

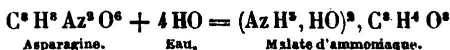
l'influence des acides ou des alcalis, se décompose en acide benzoïque, en sucre de raisin et en acide salicyleux.

Dans les *pousses d'asperges*, le *bois de réglisse*, la *racine de guimauve*, la *grande consoude*, les *pommes de terre*, les *graines de vesces avant la fleuraison*, il existe une substance cristallisable appelée *asparagine*, que l'on isole par le procédé suivant :

On exprime le suc des plantes qui la contiennent et on le porte à ébullition ; on sépare par filtration les matières albumineuses coagulées : la liqueur, évaporée à consistance sirupeuse, puis abandonnée à elle-même, laisse déposer des cristaux d'*asparagine*, que l'on purifie par des cristallisations réitérées.

L'asparagine cristallise en beaux prismes à base rhombe ; elle est incolore, douée d'une saveur fraîche et fade ; insoluble dans l'alcool et l'éther, très-soluble dans l'eau bouillante, très-peu soluble dans l'eau froide ; elle a une réaction tant soit peu acide, et se combine avec l'oxyde de cuivre, mais ne se combine pas avec les autres bases.

L'asparagine cristallisée a pour formule $C^8 H^8 Az^2 O^6 + aq$; desséchée à $+100°$, elle perd son eau d'hydratation ; soumise à l'action de l'acide azotique, elle s'assimile les éléments de quatre molécules d'eau et se transforme en malate d'ammoniaque.



$$C^8 H^8 Az^2 O^6 + 4 HO = (Az H^3, HO)^2, C^8 H^4 O^8$$

Asparagine. Eau. Malate d'ammoniaque.

Traitée par la potasse, elle dégage de l'ammoniaque et se transforme en un acide biatomique, l'*acide aspartique* ($C^8 H^7 Az O^8$).



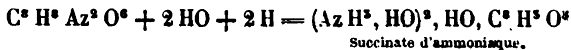
$$C^8 H^8 Az^2 H^6 + 2 KO = (KO)^2, C^8 H^5 Az O^6$$

Asparagine. Potasse. Aspartate de potasse.

Comme on peut supposer que l'*acide aspartique* est à l'*asparagine* ce que l'*acide oxamique* est à l'*oxamide*, il en résulte théoriquement que l'asparagine est l'amide du malate d'ammoniaque, et que l'acide aspartique est l'amide du bimalate ; en d'autres termes, l'asparagine serait la *malamide*, et l'acide aspartique serait l'*acide malamique*. Mais, jusqu'à présent, on n'est pas parvenu à préparer ces prétendues amides par les procédés ordinaires, et il est possible que leur véritable nature soit très-éloignée de celle qu'on leur suppose.

L'asparagine, mise en contact avec une substance azotée qui existe dans le jus de vesce, se transforme en *succinate d'ammoniaque*, en s'assimilant deux molécules d'eau et deux molécules

d'hydrogène. Ce dernier élément provient de la putréfaction de la matière azotée.



$$C^8 H^8 Az^2 O^6 + 2\,HO + 2\,H = (Az\,H^3, HO)^2, HO, C^8 H^3 O^5$$

Succinate d'ammoniaque.

Je vous signalerai aussi une autre substance neutre que l'on trouve dans les plantes dites *savonneuses* et dont on se sert pour dégraisser : telles sont la *saponaire d'Egypte*, l'*écorce du quillaïa saponaria*, le *marron d'Inde*. Elle est connue sous le nom de *saponine* ($C^{26} H^{23} O^{16}$). On la tire de la saponaire d'Égypte, au moyen de l'alcool bouillant qui, en se refroidissant, la dépose sous forme de flocons. Sa dissolution aqueuse mousse comme celle du savon; traitée par les acides ou les alcalis étendus, elle se transforme en *acide esculique* ($C^{26} H^{23} O^{12}$).

Plusieurs végétaux terrestres, tels que les *oignons*, les *asperges*, le *céleri*, les *champignons*, la *laminaria saccharina*, etc., etc., et presque toutes les plantes marines, renferment une substance cristallisable que l'on désigne sous le nom de *mannite*. On trouve cette substance non-seulement parmi les produits naturels et immédiats de la végétation, mais encore parmi les produits de cette espèce de fermentation que l'on appelle fermentation *visqueuse*, parce que la matière fermentescible se transforme momentanément en un corps muqueux et gluant [1]. La source la plus riche en *mannite* est la *manne*, suc extrait du *fraxinus rotundifolia*, espèce de frêne qui croît dans l'Europe méridionale.

En traitant la manne par l'alcool bouillant, on obtient la mannite, qui, par le refroidissement de la liqueur, cristallise en prismes quadrangulaires, très-blancs et d'un éclat soyeux.

La mannite a une saveur agréable et sucrée ; elle est soluble dans 5 parties d'eau froide et dans une moindre quantité d'eau bouillante ; chauffée au-dessus de $+100°$, elle fond en un liquide incolore qui se fige en prenant une texture cristalline ; si on la chauffe davantage, elle se décompose et donne des produits analogues à ceux que fournissent les *sucres*.

La composition de la mannite est représentée par $C^6 H^7 O^6$, ou plutôt $C^6 H^5 O^4, 2\,HO$, car elle peut échanger les éléments de deux molécules d'eau contre deux molécules d'oxyde de plomb :

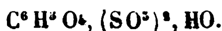


$$C^6 H^5 O^4, 2\,Pb\,O.$$

Ainsi que le sucre, elle se combine avec le sel marin et forme un composé dont la formule est $Na\,Cl, 2\,C^6 H^7 O^6$. Traitée à froid

1. Le suc de betterave qui a fermenté contient beaucoup de mannite.

par l'acide azotique monohydraté, elle s'en assimile les éléments, devient explosible et acquiert les principales propriétés des *matières pyroxyliques*. Si l'acide est chaud, la mannite s'oxyde et donne de l'acide oxalique ; mise en contact avec l'acide sulfurique, elle se combine avec lui et forme l'acide sulfomannitique :



$$C^6 H^5 O^4, (SO^3)^2, HO.$$

L'aspect et la saveur peuvent, jusqu'à un certain point, faire confondre la mannite avec le sucre ordinaire ; mais ces deux substances diffèrent, d'ailleurs, par un grand nombre de leurs propriétés. La mannite n'exerce pas de pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée ; soumise à l'action des acides, elle ne donne pas de sucre ; mise en contact avec la levure de bière, elle ne fermente pas. On peut, au surplus, reconnaître la mannite par des essais fort simples. Chauffée légèrement avec de l'acide sulfurique concentré ou avec une forte dissolution de potasse, elle se dissout sans colorer les liquides, tandis que le sucre de canne est carbonisé par l'acide sulfurique, et le sucre de raisin noircit les dissolutions alcalines bouillantes. Enfin, le réactif de Frommherz n'a aucune action sur la mannite.

Je ne sais si on ne devrait pas mettre à côté de la mannite, la *phycite* découverte par M. Lamy dans une algue (le *protococcus communis*). Cette substance cristallise dans le système prismatique rectangulaire : elle est neutre, a une saveur très-sucrée, fond à + 112° ; entretenue longtemps en fusion, se volatilise entièrement sans se décomposer : cette propriété suffirait déjà pour la distinguer de la mannite. On ne pourrait pas la confondre non plus avec les différentes espèces de sucre, attendu que sa dissolution n'exerce aucune action sur la lumière polarisée, ni sur le réactif de Frommherz : enfin elle n'est pas fermentescible, et lorsqu'on la chauffe brusquement, elle se décompose, et répand une odeur de farine torréfiée. Sa composition ne diffère de celle de la mannite que par un peu plus d'hydrogène ($C^{12} H^{15} O^{12}$)

On rencontre encore dans les plantes beaucoup d'autres principes neutres, tels sont : la *phloridzine* ($C^{24} H^{16} O^{4}$), dans nos arbres à gomme ; la *glycyrrhizine* ($C^{36} H^{24} O^{14}$), dans le *glycirrhyza glabra ;* la *piperine* ($C^{34} H^{18} Az O^{6}$), dans le poivre ; la *picrotoxine* ($C^{12} H^{7} O^{5}$), dans les coques du Levant ; la *sorbine* ($C^{12} H^{12} O^{12}$), dans les baies du sorbier ; la *quercite*, dans les glands du *quercus robur ;* la *dulcose* ($C^{14} H^{14} O^{14} + 2 aq$), etc. Toutes ces substances n'ont pas actuellement assez d'intérêt pour arrêter notre attention.

XXIXe LEÇON

MATIÈRES COLORANTES. — PRINCIPES DE L'ART DE LA TEINTURE.

SOMMAIRE. — Propriétés générales des matières colorantes. — *Indigo.* — *Indigotine.* — *Acides sulfopurpurique,* et *sulfoindigotique.* — *Sulfate d'indigo.* — Transformation de l'*indigotine* en *isatine, acide anélique,* et *acide enthranilique.* — *Indigo blanc.* — Théorie de sa transformation. — *Garance.* — *Alizarine.* — *Acide alizarique.* — *Purpurine.* — *Rouge de garance.* — Produits commerciaux de la garance. — *Garancine.* — *Colorine.* — Matières colorantes des *lichens.* — *Orseille.* — *Tournesol.* — *Orcine.* — *Orcéine.* — *Acide lécanorique.* — *Beta-orcine.* — Bois de Campêche. — *Hématine.* — *Hématéine.* — Bois du Brésil, de Fernambouc, de Sainte-Marie, de Sapan — *Brésiline.* — *Brésiléine.* — Bois de santal. — *Santaline.* — Cartane. — *Carthamine.* — Orcanette. — Rocou. — *Bixine.* — *Bixéine.* — Gaude. — *Lutéoline.* — Quercitron. — *Quercitrine.* — *Quercitréine.* — Bois jaune. — *Morin.* — *Acide morintannique.* — Jaune indien. — *Acide euxanthique.* — *Euxanthone.* Cochenille. — *Acide carminique.* — Carmin. — Laque carminée. — Principes de la teinture. — *Mordants.* — Mordançage. — Bains de teinture. — — Impression sur étoffe. — *Réserves.* — *Rongeants.* — Blanchiment des étoffes.

Messieurs,

Nous avons consacré la dernière leçon à l'étude des sécrétions neutres des végétaux; nous consacrerons celle d'aujourd'hui à l'examen des sécrétions douées de la propriété de produire les matières végétales colorantes que l'on emploie dans l'art de la teinture.

Presque toutes les matières colorantes, ayant une tendance à se combiner avec les bases, peuvent être considérées comme des acides faibles. Il en est cependant qui semblent, au contraire, jouir de quelques propriétés alcalines, et d'autres qui sont absolument neutres. Dans tous les cas, leurs réactions ne sont jamais prononcées, et on conçoit que, sous un certain point de vue, on puisse les classer entre les produits neutres proprement dits et les produits à réaction tranchée. C'est pourquoi l'étude des matières colorantes va nous servir comme de transition entre les sécrétions neutres et les sécrétions acides et alcalines.

Les matières colorantes sont répandues indistinctement dans tous les organes des plantes, et, en général, elles s'y trouvent dépourvues de toute couleur; si, par la suite, elles en deviennent riches, c'est par l'effet d'actions particulières, et notamment par

l'action de l'oxygène. Il est à remarquer qu'une fois qu'elles ont développé leur éclat, elles peuvent le perdre par l'action de ce même oxygène qui le leur avait donné, à condition toutefois que cette action soit aidée elle-même par la lumière ou par une température qui ne dépasse pas + 200°. Dans ces circonstances, les matières colorantes s'oxydent, éprouvent une espèce de combustion et se décolorent. D'après la rapidité plus ou moins grande avec laquelle ce phénomène a lieu, les matières colorantes portent la désignation de *bon* ou *mauvais teint*.

Ces matières sont, pour la plupart, solubles dans l'eau et toujours plus solubles à chaud qu'à froid; leurs dissolutions s'altèrent facilement. Quelques matières colorantes, comme l'*orcanette*, ne se dissolvent que dans l'alcool, l'éther et les huiles; d'autres ne se dissolvent dans l'eau qu'à la faveur des acides ou des alcalis.

L'acide sulfurique concentré, et même anhydre, se combine avec les matières colorantes volatiles en donnant souvent naissance à des composés acides; il charbonne, et détruit, au contraire, les matières colorantes fixes.

Les acides azotique et chlorhydrique dénaturent généralement les matières colorantes; les alcalis fixes en modifient la couleur lorsqu'ils agissent à l'abri de l'air; dans le cas contraire, ils les noircissent, parce qu'ils déterminent une absorption d'oxygène.

Les sels à oxydes insolubles agissent sur les matières colorantes, tantôt par leur acide, tantôt par leur base. Dans le premier cas, ils avivent les couleurs; dans le second, ils les fixent et leur donnent plus de stabilité (laques).

On a donné le nom de *mordants* aux substances à l'aide desquelles on parvient à fixer sur les tissus les matières colorantes.

Nous avons dit ailleurs quelle est l'action du chlore, de l'acide sulfureux et du charbon sur les matières colorantes. Vous n'avez pas oublié que le chlore détruit pour toujours les couleurs en les déshydrogénant; que l'acide sulfureux tantôt leur enlève de l'oxygène, et tantôt forme avec elles des combinaisons, tandis que le charbon les condense dans ses pores pour les rendre intactes et inaltérées à d'autres agents.

Certaines matières colorantes peuvent être décolorées momentanément par des corps très-avides d'oxygène, tels que l'hydrogène, l'acide sulfhydrique, les sulfures alcalins, le protoxyde de fer, etc., etc.; mais une courte exposition à l'air suffit pour leur rendre leur teinte primitive. On voit que la décoloration est l'effet de la réduction opérée par ces agents, et que la réap-

parition de la couleur est l'effet de l'oxydation opérée par l'air.

La teinture de tournesol peut nous servir d'exemple. On sait que cette teinture, abandonnée longtemps dans un vase fermé, perd sa teinte bleue, et qu'elle la reprend si on l'agite en présence de l'air. Voici l'explication du fait : le tournesol renferme du sulfate de chaux ; ce sel, sous l'influence de l'eau et des matières organiques, est réduit à l'état de sulfure de calcium; celui-ci réduit à son tour et décolore la matière colorante qui l'accompagne ; mais si la teinture, ainsi décolorée, est exposée à l'action de l'air, elle s'oxyde de nouveau et reprend son premier aspect.

La composition des matières colorantes est tantôt ternaire, tantôt quaternaire ; leur préparation est très-facile, grâce aux indications de M. Preisser. On traite la matière tinctoriale par un dissolvant approprié à sa nature (eau, alcool, éther, eau alcaline, etc., etc.) ; on agite la liqueur avec de l'*oxyde de plomb hydraté*, en faisant intervenir, au besoin, une légère chaleur. De cette manière, toute la matière colorante se dépose à l'état d'une laque insoluble. En faisant agir un excès d'acide hydrosulfurique sur la laque de plomb suspendue dans l'eau, on obtient un liquide qui, évaporé dans le vide, abandonne la matière colorante sous forme de cristaux incolores. Ces cristaux reprennent ensuite, par l'action de l'air, les teintes qui leur sont propres.

De ces notions générales, passons à l'étude des matières colorantes les plus employées, et commençons par l'*indigo*.

On extrait l'indigo des plantes appartenant au genre *indigofera*. On le trouve aussi dans le *pastel* (*isatis tinctoria*) et dans le *polygonum tinctorium* ; mais c'est l'*indigofera argentea* qui donne le plus beau produit. Voici par quel procédé :

Après la floraison de la plante, on sèche les feuilles au soleil et on les fait infuser, pendant quelques heures, dans trois fois leur volume d'eau froide ; la dissolution filtrée est agitée vivement à l'air, puis mêlée à $\frac{1}{4}$ litre d'eau de chaux pour chaque kilogramme de feuilles sèches : la liqueur bleuit bientôt et donne lieu à un dépôt qui, lavé à l'eau bouillante, pressé, séché et coupé en morceaux, constitue l'*indigo du commerce*.

Cette substance se présente sous forme de morceaux généralement irréguliers, quelquefois cubiques, dont la nuance varie du bleu violet au bleu noirâtre ; ils sont légers, faciles à rompre ; ils n'ont pas de saveur ; ils happent plus ou moins à la langue, en raison de leur degré de dessiccation et de leur porosité ; ils ont une légère odeur, qui devient plus sensible par la chaleur ; enfin, leur cassure, ordinairement terne, devient brillante et d'un rouge

cuivré lorsqu'on la frotte avec l'ongle ou avec tout autre corps dur. L'indigo le plus estimé est celui qui est le plus léger et qui donne par le frottement la couleur cuivrée la plus brillante.

D'après l'analyse de M. Chevreul, l'indigo ordinaire contient 55 p. °/$_0$ de matières étrangères[1]. Pour l'avoir à son plus grand état de pureté, on le soumet à la distillation dans un courant d'hydrogène, en le chauffant assez pour qu'il donne des cristaux aiguilliformes d'un violet pourpre.

Le procédé suivant, que l'on doit à M. Fritzsche, est beaucoup plus économique : on remplit exactement, avec de l'alcool (à 75 centésimaux) saturé de glucose, un grand flacon où se trouvent 20 grammes d'indigo pulvérisé et 200 grammes de dissolution concentrée de soude caustique ; on bouche hermétiquement, et dès que le mélange a perdu sa teinte bleue et que la liqueur est devenue claire, on la décante ; en laissant à l'air la liqueur décantée, il s'y forme un dépôt cristallin d'indigo pur, qu'on lave à l'alcool, puis à l'eau.

L'*indigo pur*, ou *indigotine*, préparé par sublimation, a la forme d'un prisme droit comprimé dont la section est un rectangle; préparé par voie humide, il se présente en cristaux microscopiques ; il est volatil, complétement insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool et l'éther ; sa composition correspond à la formule $C^{16}H^5AzO^2$; il est isomère avec l'essence d'amandes amères cyanurée (cyanure de benzoïle).

L'acide sulfurique se combine avec l'indigo et il donne naissance à des acides différents, suivant qu'on emploie des proportions variables d'acide.

On obtient l'*acide sulfopurpurique* ($C^{16}H^5AzO^2, SO^3$), ou *pourpre d'indigo*, lorsque, pour une partie d'indigo, on emploie cinq parties d'acide, la température ne dépassant pas + 50°. La température restant la même et la proportion de l'acide étant trois à quatre fois plus grande, on obtient l'*acide sulfoindigotique* ($C^{16}H^4AzS^2O^7, HO$). Enfin, par une quantité encore plus grande d'acide sulfurique fumant, outre l'acide précédent, il s'en forme un autre, dont on ne connaît pas encore la composition et qui porte le nom d'*acide hyposulfoindigotique*.

De ces trois acides, le sulfoindigotique est celui qui présente le plus d'intérêt, parce qu'il est employé en teinture et qu'il sert

1. L'indigo du commerce a une composition très-variable. Pour reconnaître sa richesse, on en fait dissoudre une partie dans 9 parties d'acide sulfurique concentré ; on étend la dissolution avec de l'eau, et on la décolore avec un hypochlorite alcalin titré : la quantité de réactif employée sera proportionnelle à la quantité de matière colorante contenue dans l'indigo.

de base à la préparation du *bleu de Saxe* (*sulfate d'indigo*) [1]. Pour l'isoler, on verse de l'acétate de potasse dans la liqueur bleue provenant de l'action de l'acide sulfurique sur l'indigo : il se forme aussitôt un dépôt de sulfoindigotate de potasse, qu'on lave avec une dissolution d'acétate de cette même base, puis avec de l'alcool.

Le sulfoindigotate de potasse dissous dans l'eau sert à préparer le sulfoindigotate de plomb, qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, met en liberté l'*acide sulfoindigotique*.

L'*indigotine* (indigo pur), soumise à une action oxydante telle que celle de l'acide azotique ou de l'acide chromique, se combine avec deux molécules d'oxygène et passe à l'état d'*isatine* ($C^{16}H^{5}AzO^{4}$). Cette substance se présente sous la forme de cristaux mamelonnés, rougeâtres, neutres, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Quoique volatile, l'isatine ne peut être distillée sans se décomposer en grande partie.

Pour préparer l'isatine, on traite par 600 à 700 grammes d'acide azotique 1 kilogramme d'indigo tenu en suspension dans un peu d'eau ; on chauffe modérément le mélange jusqu'à ce qu'il soit devenu incolore : si, à ce moment, on l'étend d'une grande quantité d'eau, il donne lieu à un précipité d'isatine.

On peut aussi oxyder l'indigo en le soumettant à l'action simultanée du chlore et de l'eau; mais, dans ce cas, le produit est de l'isatine monochlorée ($C^{16}H^{4}ClAzO^{4}$) et bichlorée ($C^{16}H^{3}Cl^{2}AzO^{4}$). L'oxygène de l'eau sert à oxyder, et le chlore à modifier le produit de l'oxydation.

L'isatine a été fort étudiée dans ces derniers temps par MM. Laurent, Herdman, Hoffman, etc., etc. Elle est devenue, entre les mains de ces savants, la source d'un grand nombre de nouveaux corps : à ce titre, elle mérite toute l'attention des chimistes.

En introduisant de l'indigo bien pur dans un mélange bouillant formé d'une partie d'acide azotique et de 10 à 15 parties d'eau, on obtient de l'*acide indigotique*, ou *anilique*, dont la formule est $C^{14}H^{5}AzO^{10}$.

La composition de cet acide montre que, dans ces circonstances, l'indigo, en s'oxydant, a perdu une partie de son carbone et a

1. On prépare le *bleu de Saxe*, en versant sur un kilogramme d'indigo en poudre, un mélange formé d'un kilogramme d'acide sulfurique de Nordhausen, et d'un kilogramme d'acide sulfurique ordinaire. Après 48 heures de contact, on chauffe la masse au bain-marie, et l'on ajoute assez d'eau pour que la liqueur marque 18 degrés aréométriques. Le bleu de Saxe est employé en teinture.

changé de type. En effet, on peut obtenir le même produit en traitant l'acide salicylique ($C^{14}H^{6}O^{6}$) par de l'acide azotique monohydraté : nouvel exemple de la filiation des molécules organiques dont je vous parlais dans la dernière leçon.

L'*acide anilique* cristallise en aiguilles jaunâtres, fusibles, peu solubles dans l'eau froide, et dont la dissolution aqueuse se colore en rouge de sang par les persels de fer.

L'indigo, soumis à l'action de la potasse et de l'air, perd une partie de son carbone, s'assimile les éléments de l'eau et passe à l'état d'*acide anthranilique* ($C^{14}H^{7}AzO^{4}$). Cet acide cristallise en lames brillantes ou en aiguilles à quatre et six pans; chauffé brusquement, il se dédouble en acide carbonique et en un alcaloïde volatil, l'*aniline* ($C^{12}H^{7}Az$).

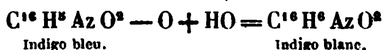
Jusqu'à présent, nous avons considéré l'indigo sous l'action des influences oxydantes : voyons-le maintenant sous des influences réductrices.

Si l'on conserve pendant quelque temps, à l'abri du contact de l'air, un mélange d'indigo, de chaux, de protosulfate de fer et d'eau chaude, on voit que la couleur bleue disparaît et qu'en même temps il se forme du sulfate de peroxyde de fer; si on décante la liqueur limpide et si on la sature avec un acide, elle dépose des flocons grisâtres, que l'air bleuit et fait passer à l'état d'indigo.

Ainsi, sous l'influence du protosulfate de fer, l'indigo se décolore et devient soluble dans les alcalis. Expliquons ces phénomènes :

Si on abrite de l'action de l'air les flocons grisâtres, que les acides ont fait déposer en saturant la chaux; si, après les avoir desséchés dans le vide, on les analyse, on trouve qu'ils contiennent une molécule d'hydrogène de plus que l'indigo : leur formule est donc $C^{16}H^{6}AzO^{2}$; ils constituent ce que l'on appelle l'*indigo blanc*.

Puisque le protosulfate de fer est passé à l'état de persulfate et que l'indigo n'a pas perdu d'oxygène, il paraîtrait qu'il y a eu décomposition d'une molécule d'eau, dont l'oxygène se serait fixé sur le protoxyde de fer et l'hydrogène sur l'indigo. Mais on peut dire également que l'indigo a abandonné aux corps réducteurs une molécule de son oxygène et qu'il s'est assimilé les éléments d'une molécule d'eau.



$$\underset{\text{Indigo bleu.}}{C^{16}H^{5}AzO^{2}} - O + HO = \underset{\text{Indigo blanc.}}{C^{16}H^{6}AzO^{2}}$$

On pourra faire le même raisonnement lorsqu'on voudra expli-

quer la formation de l'indigo blanc par l'action du glucose et des alcalis. Nous savons que, pour préparer l'*indigotine* par la méthode de M. Fritzsche, on laisse agir, à l'abri de l'air, sur de l'indigo ordinaire une dissolution de glucose et de soude ; dès que la liqueur s'est décolorée, il est évident qu'elle ne renferme plus que de l'indigo blanc. Cette transformation peut être aussi bien le résultat de la fixation de l'hydrogène du glucose sur l'indigo, que de l'oxydation du glucose par l'oxygène de l'indigo lui-même ; ce qu'il y a de certain, c'est qu'il se forme de l'acide formique, qui est un des produits de l'oxydation des sucres. La formation de l'indigo blanc, sous l'influence de la fermentation putride, pourrait à son tour être interprétée de la même manière.

Si l'on considère donc l'indigo blanc comme l'indigo ordinaire désoxydé, il faut lui donner la formule suivante : $C^{16}H^{6}AzO,HO$, formule qui se concilierait assez avec les propriétés quelque peu acides de cette substance.

L'indigo blanc est solide, cristallin, fibreux, soyeux, plus dense que l'eau, inodore, insipide, sans action sur le papier de tournesol, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, auxquels il communique une couleur jaune ; il ne s'unit pas aux acides faibles ; avec l'ammoniaque, les alcalis et les terres alcalines, il forme des combinaisons jaunes, qu'on ne connaît qu'à l'état de dissolution.

C'est sous cette dernière forme que l'indigo sert en teinture : de sorte que l'on peut dire que le *bleu indigo* n'est pas appliqué directement aux étoffes ; celles-ci sont d'abord imprégnées d'indigo blanc dissous, que l'air bleuit plus tard.

Voici comment, d'après M. Dumas, on prépare l'indigo blanc : on place dans un petit tonneau d'un hectolitre de capacité, 500 grammes d'indigo ordinaire, 1 kilogramme de sulfate de fer et 1 kil., 500 de chaux ; ensuite le tonneau est rempli d'eau chaude et fermé hermétiquement ; au bout de deux jours, on fait passer, à l'aide d'un siphon, la liqueur claire dans des flacons de 3 à 4 litres, contenant de l'acide carbonique au lieu d'air ; quand les flacons sont presque pleins, on en achève le remplissage avec de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant ; on bouche immédiatement les flacons et on les submerge dans une cuve pleine d'eau ; dès que le dépôt s'est bien formé, on les retire de l'eau ; on enlève, à l'aide d'un siphon, autant de liquide que l'on peut enlever ; on jette le dépôt sur un filtre, on le lave avec de l'eau longtemps bouillie et refroidie dans des flacons fermés et immergés sous l'eau ; on retire de dessus le filtre le dépôt encore humide, on l'étale sur une assiette et on le porte dans le vide de la machine pneumatique ; dès qu'il est sec, on fait entrer de l'acide

carbonique dans le récipient de la machine et on l'introduit rapidement dans un flacon bien sec et pouvant être fermé hermétiquement.

En résumé, l'indigo peut, sans changer de type, contracter des combinaisons (*acides sulfopurpurique* et *sulfoindigotique*), s'oxyder (*isatine*) et se réduire (*indigo blanc*). Lorsque son oxydation est poussée au delà de certaines limites, l'indigo change de type, parce qu'une partie de son carbone est brûlée (*acides indigotique* et *anthranilique*).

Les transformations immédiates et directes de l'indigo se réduisent aux suivantes :

Par l'action de l'ac. sulfur.		Acide sulfopurpurique.	$= C^{16}H^5AzO^2, SO^3$	Type conservé.
		Acide sulfoindigotique.	$= C^{16}H^5Az \quad S^2O^8$	
Par des actions réductives..	Alcali glucosique.... Fermentation putride Protosulfate de fer..	Indigo blanc	$= C^{16}H^6Az \quad O^2$	
Par des actions oxydantes..	Ac. azotique tiède... Acide chromique....	Isatine.....	$= C^{16}H^5Az \quad O^4$	
	A. azotique bouillant.	A. indigotiq.	$= C^{14}H^5Az \quad O^{10}$	Type changé.
	Potasse............	A. anthraniliq	$= C^{14}H^7Az \quad O^4$	

Après l'*indigofera argentea*, une des plantes les plus utiles aux teinturiers, à cause de sa racine, est la *rubia tinctorum*, ou *garance* (famille des rubiacées).

La garance, ou *alizeri*, est cultivée dans le Levant, dans les Indes orientales et dans plusieurs contrées occidentales de l'Europe, surtout en Hollande, en France, et notamment en Alsace et dans le comtat d'Avignon.

D'après les recherches de M. Decaisne, il paraît que, tant que la racine de cette plante vit et reste intacte, elle ne contient qu'un liquide jaune d'autant plus foncé et plus abondant, que l'âge de la plante est plus avancé ; que, par l'action de l'air, après la cessation de la vie, le liquide jaune se trouble, prend une couleur rouge et devient granuleux.

D'après ces faits, il semble probable que les différentes matières colorantes que l'on retire de la racine de garance ne sont que les modifications d'un principe unique qui serait peu coloré par lui-même.

De toutes les matières colorantes que l'on peut tirer de la garance, l'*alizarine* seule présente une individualité incontestable et tous les caractères d'un corps bien défini et bien caractérisé ; elle se présente sous forme de petites aiguilles rouges orangées ; elle est inodore, insipide, soluble dans l'éther et l'alcool, beaucoup

moins soluble dans l'eau bouillante et à peine dans l'eau froide; sa solubilité diminue considérablement en présence des acides.

L'alizarine se sublime sans résidu, donne avec les alcalis des dissolutions de couleur pensée, dans lesquelles l'eau de chaux et de barite déterminent un précipité bleu; elle est soluble dans l'acide sulfurique, la solution est d'un rouge brun; l'eau en précipite l'alizarine en flocons clairs; elle ne se dissout pas ou presque pas dans l'eau chargée d'alun; cependant, la dissolution bouillante prend une teinte rouge jaunâtre sans intensité: fait remarquable, car une dissolution de ce sel, en agissant sur la racine de garance ou sur un de ces produits, dissout assez du principe colorant rouge pour donner une belle *laque*, lorsqu'on y verse un alcali.

L'alizarine, dont la composition peut être représentée par $C^{20}H^{6}O^{6}$,[1] se transforme, sous l'influence de l'acide azotique faible et bouillant, en *acide alizarique;* acide qui, d'après M. Gerhardt, serait identique avec l'*acide phtalique* ($C^{16}H^{6}O^{8}$).[2]

Pour obtenir l'alizarine, on mêle de la garance en poudre avec les $\frac{2}{3}$ de son poids d'acide sulfurique concentré, en ayant soin d'ajouter l'acide par petites portions à la fois et en remuant sans cesse la masse pour éviter une trop grande élévation de température : au bout de quelques jours, on jette le mélange dans l'eau et on lui enlève l'acide par des lavages répétés : le résidu, que Robiquet et Colin ont appelé *charbon sulfurique*, n'est autre chose que de la matière charbonneuse imprégnée d'alizarine; on le lave avec de l'alcool ordinaire et froid, puis on l'épuise avec de l'alcool bouillant : le premier dissout des matières grasses, le second de l'alizarine : la dissolution alcoolique bouillante est étendue avec beaucoup d'eau, puis distillée pour en séparer l'alcool; on jettera le résidu de la distillation sur un filtre qui retiendra l'alizarine. Quand on veut obtenir cette substance parfaitement pure, on l'introduit dans une cornue et on la chauffe à $+ 250°$: l'alizarine se sublime et va se déposer dans les parties froides de l'appareil, sous forme de longues aiguilles rouges ou oranges, suivant qu'elles seront fortes ou ténues. Pour avoir ces aiguilles parfaitement pures, il suffit de les laver à l'éther, qui les débarrasse d'un peu d'huile empyreumatique.

L'alizarine donne, avec les tissus mordancés, toutes les nuances, tous les tons que donne la garance elle-même.

1. Cette formule est empruntée aux travaux de MM. Wolff et Strecker.

2. On prépare l'acide phtalique en traitant le perchlorure de naphtaline ($C^{20}H^{8}Cl^{4}$) par l'acide azotique.

Lorsqu'on fait bouillir, avec une dissolution concentrée d'alun, la garance préalablement lavée à l'eau, on obtient une liqueur fortement colorée qui, en se refroidissant, dépose une substance rouge brun ; la liqueur claire, mêlée avec un peu d'acide sulfurique, laisse déposer à son tour une autre substance colorante qui renferme beaucoup de *purpurine* ou de *pourpre de garance*. Pour isoler ce dernier produit, on dissout dans l'alcool le dépôt dont elle fait partie, après l'avoir successivement lavé avec de l'acide chlorhydrique faible et bouillant, puis avec de l'eau froide : la liqueur alcoolique est évaporée ; le résidu est traité, à plusieurs reprises, par de l'éther, qui dissout la *purpurine*.

Cette substance est une poudre d'un rouge vif, fusible à + 225°, insoluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et l'éther ; elle est colorée en rouge groseille par les alcalis ; ses dissolutions sont précipitées par les terres alcalines ; elle est soluble dans l'eau d'alun, à laquelle elle donne une belle couleur rouge rosée : cette propriété la distingue de l'alizarine, que l'eau d'alun ne dissout presque pas.

La *purpurine* a pour formule $C^{18} H^{6} O^{6}$. Quand on la distille, elle se volatilise en partie et donne naissance à des cristaux rouges dont la composition est $C^{7} H^{4} O^{4}$; traitée par l'acide azotique, elle donne de l'acide alizarique et de l'acide oxalique.

Les tissus mordancés, trempés dans une dissolution de purpurine, prennent une teinte rose très-brillante, mais moins solide que celle qui provient de l'alizarine.

On a aussi retiré de la racine de garance un autre principe colorant qu'on appelle *rouge de garance*. Il se trouve dans le dépôt brun auquel donne lieu, en se refroidissant, la décoction de la racine. Le rouge de garance est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther ; il donne, avec les alcalis fixes, une dissolution violette ; avec l'ammoniaque, une dissolution rouge ; chauffé à + 225°, il laisse sublimer des cristaux d'un beau jaune rouge.

Des trois matières colorantes dont nous venons de passer en revue les principales propriétés, l'alizarine seule présente de l'intérêt au chimiste, parce qu'elle a tous les caractères d'une substance pure.

D'après M. Runge, la racine de garance contiendrait six principes colorants différents ; d'après M. Schuncke[1], elle n'en contien-

1. Tout récemment M. Schuncke a déclaré devant la Société royale de Londres que l'alizarine est le seul principe colorant de la garance ; que la purpurine, le rouge de garance, et autres corps analogues, ne doivent leurs propriétés comme matières colorantes qu'à la présence de l'alizarine.

drait que deux ; mais lorsqu'on discute toutes ces assertions, on arrive toujours à conclure que, l'alizarine exceptée, tous ces corps, quel que soit leur nombre, sont des mélanges ou des produits d'altération.

Depuis quelques années, on trouve dans le commerce deux substances connues sous le nom de *garancine* et de *colorine*. La première est tout simplement le *charbon sulfurique* de Robiquet et Colin, auquel on a enlevé les dernières traces d'acide par des lavages réitérés. Il paraît que l'on fabrique plusieurs variétés de garancine, car il y en a qui, à égalité de poids, représentent quatre fois la valeur de la garance, tandis que d'autres ne la représentent que deux fois et demie.

La *garancine* a un grand avantage sur la garance, d'abord parce qu'elle ne change pas les *blancs* comme cette dernière, ensuite parce que les nuances qu'elle donne sont plus vives et plus pures que celles qui proviennent de la racine.

La *colorine* n'est que le résidu de la distillation des eaux de lavage du charbon sulfurique. Ce résidu est de l'alizarine mêlée d'un peu de matière grasse ; on le délaie dans l'eau, on le presse, puis on le dessèche et on le pulvérise. La colorine a l'aspect d'une poudre jaune d'ocre, sans odeur ni saveur ; elle est douée des propriétés chimiques de l'alizarine.

Il en est des matières colorantes des lichens comme de celles de la garance : ni les unes, ni les autres ne préexistent dans les plantes qui servent à les préparer.

Lorsque après avoir écrasé certaines espèces de lichens, parmi lesquelles on distingue celles qui appartiennent aux genres *lécanora*, *variolaria*, *roccella*, *evernia*, on les fait macérer dans des caisses en bois avec un mélange d'urine et d'ammoniaque, ou d'urine et de chaux, et une petite quantité d'acide arsénieux et d'alun ; si on les brasse souvent et si on les entretient à une température de + 25° à + 30°, on obtient, au bout de trois semaines à un mois, une matière colorante connue dans le commerce sous le nom d'*orseille en pâte*, que l'on conserve dans des tonneaux.

Lorsque cette pâte est desséchée et réduite en poudre très-fine, elle porte le nom de *cud-beard*, ou *persio*.

On trouve encore dans le commerce le *carmin d'orseille*, qu'on prépare en évaporant à consistance d'extrait, les eaux qui ont servi à épuiser l'orseille en pâte.

M. Kane a tiré de l'orseille un acide couleur pourpre (*acide erythroleïque*) et deux matières neutres, l'*azoérythrine* et l'*orcéine* : la première a une couleur d'un rouge vineux ; la seconde est violette lorsqu'elle est dissoute dans les alcalis.

La couleur de l'orseille est généralement violette, susceptible d'ailleurs d'être modifiée, comme toutes les couleurs végétales, par les alcalis et les acides ; ses teintes sont vives et éclatantes, mais elles manquent de solidité, et les mordants ne lui en communiquent guère. Jusqu'à présent, cette matière colorante n'a été appliquée avec succès qu'à la laine et à la soie.

On connaît deux sortes de *tournesol*, le *tournesol en pains* et le *tournesol en drapeaux*. Le premier se prépare avec les mêmes lichens qui fournissent l'*orseille;* après les avoir séchés et pulvérisés, on les met dans des auges avec la moitié de leur poids de potasse du commerce et assez d'urine pour en former une pâte molle ; bientôt la masse entre en fermentation ; on ajoute de l'urine au fur et à mesure que ce liquide est absorbé ou s'évapore, et jusqu'à ce que la pâte soit devenue d'un bleu foncé ; on introduit alors assez de craie en poudre pour que la masse prenne une consistance plastique et puisse être moulée en petits pains parallélipipédiques, que l'on fait sécher à l'ombre.

Le tournesol communique à l'eau et à l'alcool une teinte bleue, que les acides très-faibles (acide borique, acide carbonique, etc.) font virer au rouge vineux, et les acides forts au rouge pelure d'oignon. Le tournesol ou ses infusions rougies par un acide reviennent au bleu sous l'influence des alcalis. M. Kane a extrait du tournesol quatre matières colorantes ; M. Gelis en a extrait encore davantage. Le tournesol est employé particulièrement comme réactif par les chimistes ; il ne sert pas aux teinturiers.

On appelle *tournesol en drapeaux* des chiffons teints en bleu violet par le suc de la *maurelle* (croton tinctorium). On écrase sous le pilon le sommet de cette plante, on en extrait le suc au moyen d'une presse et on y trempe des chiffons, qu'on expose ensuite dans des cuves où se trouve un mélange de chaux et d'urine putréfiée ; en d'autres termes, on les expose à des exhalaisons ammoniacales : la couleur fixée sur ces chiffons est ensuite enlevée, et on l'emploie à colorer l'extérieur des fromages de Hollande et à teindre en bleu les papiers qui servent d'enveloppe aux pains de sucre.

Le tournesol en drapeaux est bleu : les acides lui donnent une teinte rouge que l'ammoniaque ne change pas.

Arrivons aux principes qui, incolores dans les lichens, deviennent, par des modifications ultérieures, les matières colorantes du tournesol et de l'orseille.

Lorsqu'on traite la *variolaria dealbata* par l'alcool bouillant, on obtient une solution qui, évaporée jusqu'à siccité, laisse un résidu composé principalement de deux matières, l'une soluble dans l'éther, l'autre dans l'eau. La première, c'est la *variolarine*,

qui cristallise en aiguilles blanches et qui n'a pour nous aucun intérêt ; la seconde est l'*orcine*. Cette substance cristallise en gros prismes quadrangulaires réguliers, légèrement colorés ; elle a une saveur sucrée, fond à + 100°, distille à + 287° ; la densité de sa vapeur est 5,7 ; sa composition est $C^{14} H^{8} O^{4} + 2$ aq.

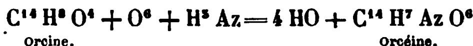
Avant d'examiner les intéressantes métamorphoses de cette substance, je dois faire observer que le procédé le plus suivi pour préparer l'*orcine* consiste à faire bouillir l'*acide lecanorique* avec de l'eau de chaux ou de barite. L'action terminée, l'orcine se trouve dans la liqueur. Si j'ai commencé par indiquer un procédé de préparation qui est inusité, c'est que j'ai voulu établir que l'orcine, contrairement aux assertions des auteurs les plus modernes, préexiste dans certains lichens et n'est pas toujours le produit d'une décomposition.

Le perchlorure de fer donne lieu, dans la dissolution d'orcine, à un précipité rouge foncé tirant sur le noir.

Le brome enlève à l'orcine trois molécules d'hydrogène qu'il remplace : on obtient ainsi la *bromorcine* ($C^{14} H^{5} Br^{3} O^{4}$).

L'oxygène, l'eau et l'ammoniaque paraissent n'exercer séparément aucune action sur l'orcine ; mais, réunis, ils la transforment en *orcéine*. Pour préparer cette dernière substance, on met de l'orcine en poudre dans une petite capsule, qu'on place sur un verre à pied contenant un peu d'ammoniaque concentrée ; on recouvre le tout avec une cloche : en vingt-quatre heures, l'orcine devient brune et acquiert la propriété de devenir violette par l'action de l'air, de donner à l'eau ammoniacale la couleur *pensée* et à l'eau alcaline une couleur rouge violacée. Le sulfhydrate d'ammoniaque fait disparaître la couleur de l'eau ammoniacale ; l'air la fait reparaître. La dissolution alcoolique d'*orcéine* est d'un beau rouge écarlate.

L'*orcéine* a pour formule $C^{14} H^{7} Az O^{6}$; on s'explique sa formation par l'équation suivante :

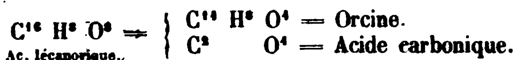


$$\underbrace{C^{14} H^{8} O^{4}}_{\text{Orcine.}} + O^{6} + H^{3} Az = 4\,HO + \underbrace{C^{14} H^{7} Az\, O^{6}}_{\text{Orcéine.}}$$

Il existe une telle relation entre l'*orcine* et la *lécanorine*. qu'on ne peut parler de l'une sans parler de l'autre.

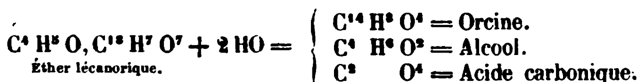
La *lécanorine*, ou *acide lécanorique*, est le produit de l'action de l'éther sur la *lecanora parella;* elle est cristalline, blanche, soluble dans 250 parties d'eau bouillante, plus soluble dans l'alcool et l'éther ; sa dissolution alcoolique est colorée en pourpre foncé par le perchlorure de fer ; sa formule est $C^{16} H^{8} O^{8}$. Lorsqu'on

fait bouillir cet acide avec de l'eau de barite, il se dédouble en acide carbonique et orcine :



$$\underset{\text{Ac. lécanorique.}}{C^{16}H^{8}O^{8}} = \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^{8}O^{4} = \text{Orcine.} \\ C^{2}\ \ O^{4} = \text{Acide carbonique.} \end{array} \right.$$

Par l'action de l'alcool, l'acide lécanorique s'éthérifie et passe à l'état de *pseuderythrine*, ou *éther lécanorique*, lequel, sous l'action des alcalis, s'assimile les éléments de l'eau et se décompose en alcool, acide carbonique et orcine :



$$\underset{\text{Éther lécanorique.}}{C^{4}H^{5}O, C^{16}H^{7}O^{7}} + 2HO = \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^{8}O^{4} = \text{Orcine.} \\ C^{4}H^{6}O^{2} = \text{Alcool.} \\ C^{2}\ \ O^{4} = \text{Acide carbonique.} \end{array} \right.$$

On peut également obtenir l'orcine par voie ignée en distillant de l'*acide erytrique* ($C^{20}H^{11}O^{10}$). On prépare cet acide en traitant par de l'eau bouillante la *lecanora parella*, ou la *rocella montagnei*, ou bien encore l'*acide évernique*, que l'on extrait de l'*evernia prunastri*.

On a appelé *beta-orcine* une matière qui a quelque analogie avec l'orcine, sous le double rapport de la provenance et de quelques réactions.

Les différentes espèces d'*usnea*, traitées par l'éther, lui abandonnent un acide jaune, cristallisable en prismes et fusible à + 200°, que l'on a nommé *acide usnique* ($C^{38}H^{17}O^{14}$); distille-t-on cet acide, on obtient la *beta-orcine* ($C^{38}H^{24}O^{10}$) sous forme de prismes terminés par des pyramides tronquées par de nombreuses facettes.

Lorsqu'on met la beta-orcine en contact avec certaines dissolutions, elle développe des colorations très-vives qui diffèrent de celle que l'orcine produit dans les mêmes circonstances ; en effet :

	Orcine.	Beta-orcine.
Ammoniaque	rouge brun	rouge sang.
Potasse ou son carbonate		pourpre riche.
Hypochlorite de chaux	rouge-violet	rouge sang.

On a encore tiré plusieurs substances cristallisables des lichens, de l'orseille et du tournesol ; mais comme on n'est pas parvenu à bien déterminer leur filiation et à découvrir le lien qui les rattache, leur étude ne peut nous intéresser.

D'après ce que nous venons d'apprendre, il paraît que l'*orcine*

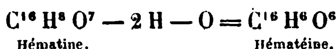
est un des principes immédiats des lichens qui jouent le principal rôle dans la formation de l'*orseille* et du *tournesol*. Les modifications qu'elle éprouve sous l'influence simultanée de l'eau, de l'ammoniaque et de l'air, nous rendent compte du procédé pratiqué pour la préparation de ces deux matières colorantes. Il est évident que l'urine n'y est employée que comme source d'ammoniaque, et comme l'urine renferme aussi des matières putrescibles qui pourraient, en s'altérant, entraîner la décomposition des principes organiques des lichens, on prévient leur altération en faisant intervenir des antiseptiques, tels que l'*alun* et l'*acide arsénieux* [1].

L'ammoniaque, par son action sur l'*orcine*, étant donc la principale cause de la coloration de l'orseille, il est naturel que, pour préparer cette matière colorante, l'on ait songé à abandonner l'emploi dégoûtant de l'urine. Déjà beaucoup de fabricants français, et depuis longtemps presque tous ceux d'outre-Manche, ne font usage que d'ammoniaque, et rendent de cette manière le procédé moins insalubre.

C'est encore à l'action de l'ammoniaque et de l'air que le principe cristallisable du bois de Campêche doit le changement qui en fait une matière colorante.

Lorsqu'on traite par l'éther l'extrait aqueux du *bois de Campêche*, on obtient une liqueur qui, convenablement évaporée, abandonne l'*hématine* (*hématoxyline*) en prismes tétraédriques rectangulaires. Cette substance a une couleur qui varie du jaune paille au jaune de miel; sa saveur est douceâtre et rappelle celle du jus de réglisse; elle est soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau; lorsqu'elle cristallise dans ce dernier liquide, elle s'hydrate, et sa formule est alors $C^{16} H^{8} O^{7} + 2 aq.$

L'*hématine*, soumise à l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque, devient rouge et passe à l'état d'*hématéine* ($C^{16}H^{6}O^{6}$), substance dont la composition ne diffère de celle de l'*hématine* que par deux équivalents d'hydrogène et un équivalent d'oxygène de moins.



$$\underset{\text{Hématine.}}{C^{16} H^{8} O^{7}} - 2 H - O = \underset{\text{Hématéine.}}{C^{16} H^{6} O^{6}}$$

Comme l'*hématéine* n'est pas azotée, on voit que l'ammoniaque, en agissant sur l'*hématine*, se borne à solliciter l'action de l'oxygène. La transformation est si prompte, que M. Erdman a pensé

1. Ces deux substances ne sont pas toujours suffisantes : aussi est-on souvent obligé d'ajouter à l'orseille en pâte un peu d'*oxyde rouge de mercure* (Hg O) qui est un antiputride très-puissant.

qu'on pourrait l'utiliser pour découvrir dans l'air la présence de l'ammoniaque : en effet, les moindres traces de ce gaz sont accusées par une coloration rouge qui se manifeste à partir des bords de la capsule où se trouve la dissolution d'*hématéine*.

L'*hématéine* est une substance grenue, cristalline, d'un noir violacé à reflet métallique ; elle se dissout dans l'eau et la colore en pourpre foncé ; l'acide acétique la précipite de sa dissolution aqueuse, et l'hydrogène sulfuré la ramène à l'état d'hématine ; elle précipite en bleu les sels de plomb et de cuivre ; enfin, sa dissolution ammoniacale, mêlée à la plupart des dissolutions métalliques, donne naissance à des laques bleues ou violettes.

Les *bois du Brésil*, de *Fernambouc*, de *Sainte-Marthe*, de *Sapan*, renferment aussi une matière cristallisable, la *brésiline*, qui, sous l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'air, devient d'un beau pourpre foncé et passe à l'état de *brésiléine*.

Comme on n'a pas encore analysé ces deux matières, on ignore de quelle manière l'une se rattache à l'autre.

Tous ces bois sont employés pour la teinture en rouge. Les plus estimés proviennent du Brésil, de la Jamaïque, des Indes orientales, de la Chine, de Siam, de Manille, de Gaban, etc., etc. On les désigne dans le commerce sous le nom des pays d'où on les tire ; *celui de Fernambouc* (Amérique du sud) renferme la plus belle qualité et la plus grande quantité de matière colorante : le meilleur vient du gouvernement de Paraïbo. Le *bois du Brésil* contient presque la moitié moins de matière colorante que le bois précédent, et il en contient d'autant plus qu'il est plus âgé : aussi les jeunes troncs sont presque blancs ; avec le temps, ils passent au rouge et au rouge brun. Le *bois de Sapan* est employé dans l'Inde orientale, depuis un temps immémorial, pour teindre en rouge : le meilleur est celui qui nous arrive de Siam. Le *Sainte-Marthe* est presque aussi lourd que le Fernambouc, mais il ne renferme qu'un tiers environ d'une matière colorante qui n'est ni aussi belle, ni aussi durable : on le trouve dans le commerce sous forme de bâtons foncés, gros comme le bras, très-tortueux et remplis de trous d'un rouge pâle beaucoup plus foncé au centre qu'à la surface. Le *Campêche* est sous forme de bûches rouges qui deviennent noires quand on les coupe : trempé dans l'eau, il donne une teinture si forte, qu'elle peut servir d'encre.

Parmi les bois qui servent à la teinture en rouge, il faut nommer le *bois de santal;* il est dur, sec, éclatant avec facilité, et d'un rouge moins foncé que le Fernambouc ; il ne renferme ni *hématine*, ni *brésiline*, mais bien une matière rouge résinoïde de nature complexe et que l'on nomme *santaline*. La teinture

de ce bois est rouge ; les alcalis la font passer au rouge violet.

Les fleurs du *carthamus tinctorius*, ou *carthame*, renferment deux matières colorantes, l'une jaune, l'autre rouge ; cette dernière porte le nom de *carthamine ;* elle a l'aspect d'une poudre d'un rouge foncé avec chatoiement verdâtre ; sa dissolution alcoolique est pourpre.

D'après M. Schlieper, elle a pour formule $C^{14} H^8 O^7$; en absorbant de l'oxygène, elle devient $C^{14} H^4 O^8$, ou bien $C^{14} H^8 O^{10}$.[1]

La *carthamine* donne aux étoffes une teinte rose de la plus grande fraîcheur. Pour l'appliquer, on enlève d'abord au carthame, au moyen de l'eau, sa matière colorante jaune ; ensuite on dissout la carthamine dans un carbonate alcalin et on la précipite sur l'étoffe au moyen d'un acide.

L'*orcanette* employée pour colorer en rouge les matières grasses, est la racine du *lithospermum tinctorium*, plante qui croît spontanément en Provence et en Languedoc. Le principe colorant se trouve dans la partie corticale, d'où on le retire au moyen de l'éther. Les alcalis forment avec lui des solutions colorées, qui sont précipitées en bleu par l'acétate de plomb, en cramoisi par le chlorure d'étain, en violet par les sels de fer et d'alumine.

La solution alcoolique d'*orcanette*, mêlée avec de l'eau bouillante, passe du rouge au violet et vire au bleu par la concentration ; évaporée à sec, elle laisse une matière noire qui colore l'alcool et l'éther en lilas, les huiles en bleu ; elle est bleuie par les alcalis et verdie par les acides.

Toutes les matières colorantes que nous venons de passer en revue servent à produire des teintes comprises entre le bleu et le rouge. Nous allons maintenant examiner celles qui servent à produire les teintes jaunes, et, comme transition, nous commencerons par le *rocou*, qui donne les *jaunes orangés*.

La chair rougeâtre des fruits du *bixa orellana* est connue sous le nom de *rocou*. Cette matière nous vient de l'Amérique espagnole, du Brésil et des Indes orientales, sous forme du pâte molle d'un rouge vif.

M. Preisser en a retiré un principe cristallisable, la *bixine*, en traitant la dissolution de rocou par de l'hydrate d'oxyde de plomb La laque qui se dépose est suspendue dans l'eau, que

1. Tout récemment un chimiste italien, M. Coll, a employé, pour teindre la soie en rose de plusieurs nuances, une moisissure couleur carmin (un animalcule, le *monas prodigiosa* d'Ehrenberg, ou bien un champignon, le *zoogalactina insetropha* de Lette), qui se développe sur diverses substances alimentaires et qui se reproduit facilement sur le riz cuit.

traverse un courant d'hydrogène sulfuré : il se forme alors du sulfure de plomb, et la bixine reste dans l'eau, d'où on l'extrait par évaporation.

La *bixine* cristallise en aiguilles un peu jaunâtres ; elle a un goût amer et désagréable ; elle est volatile, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; abandonnée pendant longtemps à l'air, elle prend une teinte jaune sans mélange de rouge ; sous l'action simultanée de l'oxygène et de l'ammoniaque, elle passe à l'état de *bixéine* en se colorant en rouge foncé.

On sait que, pour donner au *rocou* une nuance d'un rouge plus intense, on le pétrit de temps en temps avec de l'urine. Évidemment, cette dernière substance agit par son ammoniaque, car l'intérieur de la pâte du rocou est jaune, tandis que l'extérieur, qui éprouve l'action de l'air, est rouge.

Le rocou n'est guère employé que dans la teinture du coton et de la soie, pour faire des fonds de couleur orange.

La *luteoline*, découverte par M. Chevreul dans la *reseda luteola* (gaude), est une matière colorante précieuse par la beauté et la solidité de la teinte jaune qu'elle communique aux étoffes alunées ; elle est sous forme de paillettes blanches, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa saveur est douceâtre, avec un arrière-goût légèrement amer : elle est volatile et se sublime en aiguilles d'un jaune d'or. Les alcalis colorent sa solution en beau jaune foncé, et, au bout de vingt-quatre heures, la liqueur a déposé toute la matière colorante. Les terres alcalines se comportent de la même manière que les alcalis : aussi, quand on filtre sur du papier non lavé à l'acide une solution presque incolore de *luteoline*, voit-on, au bout de deux heures, le papier entièrement teint en jaune vif ; sous l'influence des alcalis, elle absorbe l'oxygène de l'air et brunit. On ne connaît pas encore sa composition.

On doit encore à M. Chevreul la découverte de la *quercitrine*. Il a tiré cette matière du *quercitron*, ou *quercus tinctoria* (Michaux). C'est une substance cristalline, jaune, d'une saveur légèrement sucrée, avec arrière-goût amer ; elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa composition peut être représentée par la formule $C^{16} H^{8} O^{10}$. Les alcalis la font passer au vert, puis au jaune rouge ; elle est précipitée en jaune par l'acétate de plomb, le protochlorure d'étain, l'acétate de cuivre.

Une solution de quercitrine, que l'on fait bouillir dans une capsule, se trouble et dépose la *quercitréine* en petits cristaux aiguillés.

Le *quercitron* est employé dans la teinture des toiles de coton ;

il a sur la *gaude* l'avantage de ne pas se fixer d'une manière sensible sur les parties non mordancées de l'étoffe.

Le *bois jaune* provient du *morus tinctoria*, arbre originaire du Brésil et des Antilles. On le trouve dans le commerce sous forme de grosses bûches jaunes sans mélange de rouge ; sa décoction a une couleur orange vif tant qu'elle est chaude ; en se refroidissant, elle se trouble et dépose une matière pulvérulente jaune, que M. Chevreul a nommée *morin*. Cette substance, d'après les expériences de M. Wagner, est un mélange de deux matières colorantes isomères : l'*acide morintannique* ($C^{18}H^{8}O^{10}$) et le *morin* combiné avec la chaux (*morinate de chaux*) :



$$CaO, C^{36}H^{15}O^{19}.$$

M. Wagner obtient le *morin pur* en décomposant la solution alcoolique de morin ordinaire par l'acide oxalique ; il filtre et ajoute à la liqueur alcoolique filtrée une quantité notable d'eau : le morin se sépare sous forme d'une poudre blanche cristalline que l'air jaunit.

Toutes les combinaisons du morin avec les bases sont jaunes ; sa dissolution ammoniacale brunit à l'air et finit par donner naissance à des matières humiques.

Le perchlorure de fer produit une coloration *grenat* dans une solution aqueuse de morin et peut servir à reconnaître la pureté de cette substance, car la présence d'une trace d'*acide morintannique* donne lieu à une coloration d'un vert noir.

A + 300°, le morin noircit, dégage de l'*acide carbonique*, de l'*acide phénique* ($C^{12}H^{6}O^{2}$) et de l'*acide oxyphénique* ($C^{12}H^{6}O^{4}$).

L'*acide morintannique*, qui reste en dissolution lors de la préparation du morin, constitue la plus grande partie du dépôt qu'on observe au centre des blocs de bois jaune. M. Wagner l'isole en traitant ce dépôt par l'eau bouillante : l'acide se dépose par le refroidissement ; on le purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau ; cet acide a une saveur douceâtre styptique ; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther ; dissous à froid dans l'acide sulfurique et abandonné pendant quelque temps à lui-même, il engendre l'*acide rufimorique* ($C^{14}H^{7}O^{8}$), substance cristalline rouge brique, qui donne, avec l'ammoniaque, une très-belle coloration pourpre.

Chauffé à une douce température, l'*acide morintannique* se décompose et donne les mêmes produits que le *morin*.

Le bois jaune se distingue de la gaude et du quercitron en ce que ses matières colorantes se fixent sur le coton non mordancé ;

il est employé pour teindre la laine en vert, concurremment avec l'acide sulfoindigotique; en vert olive ou feuille de myrte, avec l'indigo blanc; en bronze, avec ce même indigo, la gaude, la garance, l'alun et le sulfate de fer; en noir, avec le Campêche, le tartre et les sulfates de fer et de cuivre

Sous le nom de *purrée* ou de *jaune indien*, il arrive de la Chine et des Indes une substance colorante jaune, soluble dans l'eau, l'alcool et les alcalis.

Lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique sur une dissolution de *jaune indien*, il se forme de l'*acide euxanthique* ($C^{42}H^{18}O^{22}$) qui, convenablement purifié, cristallise en longues aiguilles soyeuses de couleur jaunâtre; sa saveur est d'abord douce, puis amère; il se colore en jaune foncé sous l'influence des alcalis; soumis à la distillation, il perd de l'eau, de l'acide carbonique, et se transforme en *euxanthone* ($C^{40}H^{12}O^{12}$).

Le chlore, le brome, l'hypoazotide modifient par substitution l'*acide euxanthique* et l'*euxanthone*, et ils les transforment en plusieurs nouveaux corps sans intérêt pour nous.

Je pourrais encore vous parler de plusieurs autres matières tinctoriales jaunes, telles que la *sarrette*, ou *herbe jaune*, le *génestrole*, ou *genêt*, la *graine d'Avignon*, ou *nerprun*, le *fustet*, le *curcuma*, etc., etc., mais le peu que l'on sait sur la nature de leurs véritables principes actifs m'en dispense. Ceux qui voudraient de plus amples détails à cet égard n'auront qu'à consulter lès *Leçons de Chimie appliquée à la teinture*, par M. Chevreul.

Il résulte de ce que nous avons vu que les matières dites colorantes sont naturellement presque toutes incolores, et que c'est par l'action successive ou simultanée de l'oxygène et des alcalis qu'elles acquièrent les propriétés qui nous les rendent si précieuses. Voilà le trait culminant de leur histoire.

Je vous parlerai encore, comme appendice aux matières colorantes végétales, de la *cochenille*, qui provient du règne animal.

La *cochenille* (coccus cacti) est un insecte que l'on trouve sur les *nopals*, ou *cactiers-raquettes*; elle fournit à la teinture les plus belles couleurs rouges. Suivant M. de la Rue, on y trouve deux matières colorantes : l'*acide carminique* ($C^{28}H^{16}O^{16}$) et une matière azotée ($C^{18}H^{11}AzO^{6}$) à laquelle il n'a pas donné de nom.

Pour préparer l'acide carminique, on épuise la cochenille par l'eau bouillante : le liquide, concentré par l'évaporation, est précipité par le sous-acétate de plomb, qu'on évite d'employer en excès; on lave le dépôt par l'eau distillée et on le décompose par

l'hydrogène sulfuré ; on sépare le sulfure de plomb et on évapore la liqueur rouge, qui laisse un résidu couleur pourpre, dont on extrait l'*acide carminique* au moyen de l'alcool absolu. Cet acide, qui n'a pas encore été obtenu cristallisé, est insoluble dans l'éther et soluble dans l'eau et dans l'alcool ; les acides avivent sa couleur rouge, les alcalis la font passer au violet.

Ce que l'on appelle *carmin* est un mélange d'acide carminique et de diverses substances grassses albuminoïdes ; on l'obtient en versant de l'alun ou du bitartrate de potasse (crème de tartre) dans une décoction de cochenille. Si l'on faisait bouillir ces insectes avec une dissolution faible de carbonate de soude, et si l'on versait de l'alun dans la liqueur, il se formerait un précipité rouge composé d'alumine et d'acide carminique, et qu'on appelle *laque carminée*.

Le carmin, fixé sur les étoffes au moyen d'un mordant, constitue le *cramoisi fin*, une des couleurs les plus belles et les plus stables.

Le principe colorant du *kermès* (*coccus ilicis*) et du *lac-dye* paraît avoir de l'analogie avec l'acide carminique.

Toutes les matières colorantes que nous venons de passer en revue, peuvent servir isolément à la production directe de couleurs déterminées; associées dans certaines proportions, elles donnent non-seulement une multitude de nuances qu'aucune d'elles, employée seule, ne pourrait produire, mais encore des couleurs fondamentales, tel que le vert. Ainsi on ne possède pas une substance colorante verte, néanmoins les Chinois ont une matière végétale qui, d'après les expériences de M. Persoz, colore en vert les mordants d'alumine et de fer. Cette substance se présente en plaques minces de couleur bleue, ayant beaucoup d'analogie avec l'indigo de Java, mais d'une pâte plus fine : d'ailleurs elle diffère de l'indigo par sa composition et par toutes ses propriétés. Sa nature chimique n'est pas encore connue.

Maintenant que nous connaissons les matières colorantes organiques les plus employées ou les mieux connues, nous nous occuperons des principes d'après lesquels on les applique sur les tissus : c'est-à-dire, que nous nous occuperons de la teinture.

Pour que les couleurs aient tout l'éclat désirable, il faut que les matières textiles ou les tissus sur lesquels on veut les fixer, soient dépouillés des matières étrangères qui adhèrent habituellement à leur surface et les colorent.

Il y a donc toujours une opération préliminaire à faire subir aux tissus avant de les teindre.

Pour ne pas nous écarter de notre sujet principal, nous suppo-

serons que les matières destinées à être teintes sont déjà préparées : ainsi, pour nous, le lin, le chanvre, le coton seront *blanchis*, la laine sera *dégraissée*, la soie *décreusée*. La connaissance ultérieure de ces différentes opérations complétera les notions générales que nous voulons acquérir sur les principes de l'art de la teinture.

Pour appliquer les matières colorantes, il est nécessaire que celles-ci soient dissoutes dans un véhicule approprié. Alors plusieurs d'entre elles se fixeront sur les tissus en vertu d'une simple affinité, et d'autres ne s'y fixeront que si les tissus sont déjà imprégnés de certains oxydes métalliques ou de certaines substances de nature organique : en d'autres termes, s'ils sont imprégnés d'un *mordant*.

Le nom de *mordant* fut tiré, par les teinturiers français, du mot latin *mordere*, à une époque où ils pensaient que les mordants étaient des corrosifs qui élargissaient les pores des matières textiles et facilitaient ainsi la fixation des couleurs. On sait aujourd'hui que l'action des mordants est toute chimique et que le rôle qu'ils jouent dans la teinture est dû à leur affinité pour la matière textile autant que pour la matière du tissu.

On ne connaît guère que les sels d'*alumine*, de *fer*, de *cuivre*, d'*étain*, de *plomb*, qui soient d'un usage général dans les ateliers de teinture.

Lorsque les matières colorantes doivent conserver sur les tissus leur nuance primitive, on ne peut employer pour les fixer que les mordants incolores (sels d'alumine, d'étain, etc.). Ce n'est que dans le cas contraire que l'on fait usage des mordants colorés (sels de fer, de cuivre, etc.).

C'est ainsi, par exemple, qu'en plongeant dans un bain de *quercitron* deux mèches de coton, l'une mordancée avec de l'alun, l'autre avec un sel de fer, la première se colore d'un beau jaune, la seconde d'une teinte fauve.

Le *mordançage* se pratique de diverses manières :

1° Tantôt l'on fait digérer les tissus à une certaine température dans la dissolution du sel métallique, puis on les plonge dans le bain de teinture après les avoir bien lavés. Le *mordançage* des laines se fait habituellement à la température de l'ébullition; celui de la soie, à froid; celui du chanvre, du lin et du coton, à $+ 35^\circ$ ou à $+ 40^\circ$.

Quand les mordants sont de nature saline, il arrive souvent qu'ils se décomposent de telle sorte que le tissu ne se trouve imprégné que d'un sous-sel on d'un oxyde presque pur.

Pour que la base du mordant se fixe en plus grande quantité,

il faut que son affinité pour l'acide avec lequel elle est combinée soit faible. Voilà pourquoi on préfère ordinairement les acétates aux sulfates.

2° Tantôt on introduit le mordant dans le bain de teinture, où l'on plonge ensuite le tissu : celui-ci s'empare alors de certaines proportions de mordant et de principe colorant, et il se teint d'une manière solide. C'est ainsi que l'on pratique souvent la coloration des laines.

3° Quelquefois on plonge une étoffe déjà mordancée dans un bain de teinture où se trouve du mordant.

La quantité de mordant dont un tissu s'imprégne est d'autant plus grande que la solution est plus concentrée : par conséquent, un tissu s'assimile d'autant plus de matière colorante qu'il est plus riche en mordant.

Les teinturiers appliquent ce principe pour obtenir des nuances plus ou moins foncées avec la même substance tinctoriale : ainsi, au moyen de l'acétate d'alumine plus ou moins concentré et de la garance, ils obtiennent toutes les nuances, depuis le rouge le plus foncé jusqu'au rouge le plus faible; avec les mordants ferrugineux et la même racine, ils obtiennent depuis le noir jusqu'au lilas.

Passons maintenant aux bains de teinture.

La manière de préparer les bains de teinture dépend de la nature des matières colorantes. Lorsque celles-ci sont solubles, on les traite quelquefois par l'eau froide, et plus souvent par l'eau bouillante, puis on filtre. Dans beaucoup de cas, on les renferme dans des sacs, qu'on laisse quelquefois dans le bain, pendant la teinture, pour que la matière à teindre se trouve toujours dans un milieu saturé.

Pour avoir des bains très-chargés, on a souvent recours à l'évaporation. Cette méthode n'est pas d'une application générale, parce qu'il y a peu de matières colorantes inaltérables dans de pareilles circonstances.

On rend solubles les matières colorantes au moyen des alcalis. Les tissus plongés dans les bains alcalins se colorent quelquefois directement, mais le plus souvent à condition que l'alcali soit saturé par un acide de nature organique (*acides acétique*, *citrique*, etc., etc.).

La température des bains varie suivant les circonstances. On teint à froid quand les matières colorantes s'altèrent aisément par la chaleur, ou quand elles ont une grande affinité pour les tissus. Généralement on teint à chaud, car la chaleur faisant dégager l'air qui adhère aux tissus, le contact entre ceux-ci et la matière

colorante devient plus facile et plus intime ; d'un autre côté, les courants qui se forment dans la masse liquide, entretenant l'homogénéité de cette même masse, l'action du bain est plus uniforme.

Les matières textiles en fils ou en flocons se colorent mieux lorsqu'elles sont tissées. On conçoit que, en vertu de l'adhérence des fibres, la couleur ne se fixe bien que sur les surfaces d'une étoffe : coupez un drap coloré, et vous verrez souvent que la nuance de l'intérieur est plus faible que celle de l'extérieur ; on dit alors que le drap *tranche*, ce qui signifie qu'il a été teint en pièce. Il serait donc préférable de teindre les matières premières des tissus plutôt que les tissus eux-mêmes. Mais cette méthode n'est pas toujours possible : il est des couleurs qui sont altérées par les manipulations de la filature ou du tissage, et d'autres qui ôtent aux fibres textiles leur souplesse.

Le but principal du teinturier doit être de donner aux matières qu'il veut teindre les nuances les mieux nourries et les plus égales ; s'il ne remuait pas les matières qui se trouvent dans le bain, la coloration serait lente et inégale : c'est pourquoi on passe les bâtons dans les écheveaux ; on fait tourner ceux-ci dans le bain jusqu'à ce que leur teinte soit montée au ton convenable.

Quand il s'agit d'étoffes, on les enroule sur un cylindre de bois disposé au-dessus de la cuve, puis on les déroule en les laissant descendre d'une manière continue dans le bain ; lorsqu'elles y sont plongées entièrement, on les enroule de nouveau et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'elles se soient suffisamment chargées de couleur.

Boulaye-Marillac, ancien directeur des Gobelins, a indiqué un moyen très-simple pour teindre les draps de laine dans toute leur épaisseur : on les fait passer entre deux cylindres placés au fond du bain et pouvant se rapprocher à volonté et toujours parallèlement. Le drap fortement coloré se débarrasse de l'eau qui l'imprègne, et la matière colorante, qui ne rencontre plus d'obstacles, pénètre dans l'intérieur de la pièce et la teint d'une manière très-égale.

Si les étoffes sont de nature à ne pouvoir être placées sur le rouleau, on les met dans des paniers d'osier. La laine en toison est placée dans des filets.

En sortant des bains de teinture, les matières sont lavées à grande eau et quelquefois sont passées à l'eau de savon.

Tout ce que nous avons dit jusqu'à présent se rapporte à la *teinture uniforme* ou à l'application d'une seule couleur. Il nous reste à nous faire une idée de la *teinture variée*, ou de l'art de l'indienneur.

On peut teindre une même étoffe avec plusieurs couleurs :

1° En appliquant sur des parties mordancées les couleurs épaissies à l'aide de gomme ou d'amidon, auxquels on ajoute souvent de la terre de pipe et quelquefois de la gélatine.

2° En plongeant dans un bain de teinture les étoffes partiellement mordancées. Les couleurs ne se fixent d'une manière permanente que sur les parties où se trouve le mordant ; le reste de la surface est ramené à son état primitif par de simples lavages.

3° Ou bien en teignant les pièces par le procédé ordinaire, à cela près que plusieurs de leurs parties sont préservées de l'action du bain. C'est le procédé des *réserves*. Expliquons-le par un exemple :

Supposez qu'avec de l'acétate de cuivre convenablement épaissi, j'aie tracé des dessins sur une pièce de calicot : si je la plonge dans une dissolution alcaline d'indigo blanc, les parties imprégnées d'acétate de cuivre se trouveront immédiatement en contact avec de l'indigo bleu [1], qui, étant insoluble, ne pourra pas les pénétrer ; toutes les autres parties s'imprégneront d'indigo blanc soluble et ne bleuiront peu à peu que par l'action ultérieure de l'air. Cette dernière coloration sera fixe et stable ; l'autre sera superficielle et disparaîtra par un simple lavage. En opérant de cette manière, je n'aurais donc teint mon étoffe que dans les parties *non réservées*. L'acétate de cuivre aura donc joué le rôle de *réserve*.

4° On peut faire varier les couleurs sur une étoffe en enlevant une partie de sa teinte uniforme au moyen des *rongeants*. On peut ensuite appliquer d'autres couleurs sur les parties devenues blanches.

Encore un exemple fera mieux comprendre ce procédé : que, sur une étoffe teinte en rouge par de la garance, on trace des dessins avec de l'acide citrique, tartrique ou oxalique, puis qu'on la plonge dans un bain d'hypochlorite de chaux : toutes les parties imprégnées d'acide se décoloreront [2], les autres resteront intactes.

Les *rongeants* s'appliquent aux couleurs autant qu'aux mordants. Si vous plongez dans un bain de garance une étoffe mordancée avec de l'acétate de fer, vous la teindrez en brun ; mais

1. Il faut se souvenir que l'indigo blanc soluble passe, en s'oxydant, à l'état d'indigo bleu insoluble. Dans le cas actuel, c'est l'oxyde de cuivre qui lui cède de l'oxygène.

2. L'hypochlorite de chaux, sous l'action d'un acide, se décompose et dégage une quantité considérable de chlore qui agit rapidement sur la matière colorante. Où il n'y a pas d'acide, l'hypochlorite peut encore se décomposer, mais d'une manière trop lente pour que son action devienne sensible en peu de temps.

si, avant de la plonger, vous y faites des dessins avec un mélange d'acides tartrique, oxalique et sulfurique, elle se colorera partout, excepté dans les endroits où se trouvent les acides : c'est que ces acides enlèvent l'oxyde de fer que le mordant avait abandonné à l'étoffe; celle-ci, ne se trouvant mordancée que partiellement, ne peut se teindre que partiellement.

En même temps que ces exemples vous donnent une idée du rôle des *rongeants*, ils vous montrent que leur nombre est illimité. Toute substance qui enlèvera une couleur déjà appliquée sera un *rongeant*; toute substance qui en empêchera l'application sera une *réserve*.

On a introduit dans ces derniers temps, dans l'art de l'indienneur, l'emploi de la vapeur pour fixer les matières colorantes. L'action de la vapeur est complexe, car elle apporte à la fois de la chaleur et de l'humidité : or, la fixation et la modification des couleurs paraissent dépendre de cette double influence.

Il ne m'appartient pas d'entrer dans des détails sur la partie technique de l'art d'imprimer les couleurs sur les tissus; je ne dois pas non plus parler de la préparation des couleurs : il existe des ouvrages spéciaux sur ces différentes matières; l'un des plus remarquables est celui qu'a publié M. Persoz sous le titre : *Traité théorique et pratique de l'impression des tissus*.

Je terminerai cette leçon par vous parler d'une manière générale des moyens de blanchir et d'apprêter les tissus qui doivent être soumis à la teinture.

Bien qu'avant de filer ou de tisser les fibres textiles, on les ait soumises à des traitements convenables pour les débarrasser des matières étrangères qui les accompagnent dans la nature, néanmoins les opérations du *filage* et du *tissage* font adhérer à leur surface d'autres matières qui en altèrent la blancheur ou la couleur naturelle. C'est pourquoi une étoffe ne peut sortir des mains du tisserand pour entrer immédiatement dans celles du teinturier : il est indispensable qu'elle subisse de nouvelles épurations; sans cela, les couleurs qu'on lui appliquerait ultérieurement se fixeraient mal ou n'auraient pas tout l'éclat désirable.

Les matières à blanchir n'étant pas toutes de la même nature, les procédés de blanchiment doivent varier. Les matières textiles végétales ne sont pas blanchies et apprêtées comme les matières textiles animales. Commençons par les premières.

Le procédé de blanchiment le plus ancien consiste à étendre les tissus sur un pré exposé au soleil et dont l'herbe soit assez longue pour que l'air puisse circuler librement sur les deux faces des tissus entretenus humides. Sous l'action simultanée de l'air, de

l'humidité et de la lumière, la matière colorante s'oxyde et se change en une espèce de résine, que l'on enlève par les lessives. On parvient ainsi, par plusieurs expositions sur le pré, et en alternant avec autant de lessives alcalines, à blanchir suffisamment les tissus.

Aujourd'hui on remplace, ou pour mieux dire on abrège l'exposition sur le pré, par l'action de l'*hypochlorite de chaux* dissous. Le chlore, vous le savez, agit comme un oxydant énergique, et indépendamment du concours de la lumière directe : son action étant continue, le résultat est plus prompt. Mais il faut diriger avec beaucoup de soin cette action, car elle pourrait ne pas se borner aux matières étrangères et attaquer la substance même du tissu.

Après cet aperçu général, j'arrive au blanchiment spécial du *coton*. Les étoffes de coton, en sortant des ateliers de tissage, sont imprégnées, 1° d'une matière résineuse inhérente aux filaments du coton; 2° de la matière colorante propre à ce végétal; 3° du *parou* du tisserand[1]; 4° d'une matière grasse; 5° d'un savon cuivreux[2]; 6° de saletés provenant des mains des ouvriers, d'oxyde de fer et de quelques substances terreuses[3]. Par une digestion à l'eau bouillante et par des lavages réitérés à l'eau froide, on élimine tout ce qui est soluble dans ce liquide. Après le lavage, on fait bouillir la pièce avec un lait de chaux, qui dissout le parou, et forme avec les matières grasses un savon calcaire, que l'étoffe retient à sa surface. Ce savon, ainsi que le savon cuivreux et cette partie de la matière colorante que les opérations précédentes ont résinifiée, sont enlevés par une lessive faible marquant tout au plus 1 ¼ à l'aréomètre.

A ces opérations succède l'exposition sur le pré, ou bien un traitement à l'hypochlorite de chaux, dont la dissolution doit marquer moins de deux degrés. Le résultat en est l'oxydation ou la résinification de la matière colorante, qu'on enlève ensuite par une lessive alcaline.

1. Le *parou* ou *parement* est composé de matières farineuses, qu'on laisse ordinairement fermenter avant de les employer : il peut renfermer de la colle, de l'amidon, et du gluten.

2. Lorsque le *parou* est desséché, le tisserand assouplit les fils de la chaîne, en les frottant avec de la graisse. Cette graisse en restant en contact, pendant l'espace d'une nuit, avec les dents en cuivre du peigne, forme une espèce de savon cuivreux.

3. Les étoffes de coton destinées à l'impression, subissent, avant d'être blanchies, un *flambage*, ou un *tondage* On se propose ainsi d'enlever les filaments ou *peluches*, qui dépassent le tissu. Le *flambage* s'exécute en passant rapidement l'étoffe sur un demi-cylindre en fonte porté au rouge, au-dessus d'un courant de gaz enflammé. Le *tondage* s'exécute au moyen de machines appelées *tondeuses*, composées de deux cylindres tournants, dont l'un garni de brosses, relève les peluches, tandis que l'autre, muni de couteaux disposés en hélice, les coupe.

Comme il importe de ne pas brusquer l'action du chlore, la résinification complète de la matière colorante ne s'effectue que peu à peu : c'est pourquoi on réitère alternativement l'action de l'hypochlorite et celle des alcalis autant de fois qu'il est nécessaire pour arriver à une décoloration complète.

Enfin on donne le dernier degré de blancheur par un bain d'acide sulfurique ou hydrochlorique, le premier marquant 1° $\frac{1}{2}$, le second 3° ou 4°. Ces acides dissolvent les matières ferrugineuses et calcaires restées accidentellement sur le tissu.

Le *lin* et le *chanvre* renferment beaucoup plus de matière colorante que le coton, et cette matière colorante ne devient soluble dans les lessives qu'après s'être résinifiée par l'action de l'oxygène ou du chlore. Pour blanchir suffisamment les tissus de *lin* ou de *chanvre*, il faut les soumettre plusieurs fois à l'action des lessives, dont le degré ne doit jamais dépasser 1 $\frac{1}{2}$, et entre chaque lessive les exposer sur le pré, ou les plonger pendant quelques heures dans un bain d'hypochlorite de chaux à 2° aréométriques.

Les opérations sont les mêmes en général que celles dont nous avons parlé à propos du blanchiment des étoffes en coton; toutefois, leur nombre est plus considérable, parce que la quantité du principe colorant que l'on doit enlever est plus grande. Pour vous donner une idée de la difficulté qu'on rencontre pour blanchir les toiles de lin et de chanvre, je vous dirai que, dans une des meilleures blanchisseries de France, une pièce de toile subit alternativement douze lessives et autant d'expositions sur le pré : elle passe en outre une fois au chlorure de chaux, et deux fois à l'acide sulfurique étendu; enfin elle est lavée au *savon noir*.

Voilà la marche que l'on suit généralement pour blanchir, mais chaque blanchisseur, suivant sa propre expérience, y apporte des modifications qu'il serait impossible de préciser. Ainsi, les uns font alterner d'une manière régulière les lessives et les expositions sur le pré ; les autres donnent plusieurs lessives successives; d'autres n'exposent jamais sur le pré, et font alterner exclusivement les lessives avec les bains de chlorure.

La soie brute ou écrue est recouverte d'un vernis qui lui donne de la raideur, et qu'on enlève par l'eau de savon. Cette opération, que l'on nomme *décreusage*, comprend trois phases : le *dégommage*, la *cuite*, le *blanchiment*.

Le *dégommage* se fait en maintenant plongée dans un bain de savon à + 95°, et pendant une heure à une heure et demie, la soie en écheveaux supportée par des bâtons appelés *lisoires;* la quantité de savon qui se trouve dans le bain doit être à la soie

que l'on veut y faire entrer :: 30 : 100 ; et l'eau doit être à la soie :: 25 : 1.

Pour faire la *cuite*, on renferme la soie dégommée dans des sacs en gros canevas (*poches*), qu'on met à bouillir pendant une heure et demie dans un bain moins riche en savon que le précédent.

Le *blanchiment* consiste à plonger la soie dans un bain chauffé à + 95°, formé de 300 litres d'eau et de 500 à 750 grammes de savon blanc de Marseille.

Les soies qui doivent présenter le maximum de blancheur, sont exposées en outre à l'action du gaz acide sulfureux (voir *leçon* v^e^, page 119)[1].

On a essayé sans succès de remplacer le savon par du carbonate de soude. Il paraît que les Chinois ne se servent pas de savon pour obtenir leurs soies blanches. Michel de Grubbens prétend que leur procédé consiste à décreuser la soie dans un bain composé de 25 p. d'eau, 6 p. de farine de blé, 5 p. de sel marin, et 5 p. d'une espèce particulière de fèves blanches préalablement lavées.

La laine est recouverte aussi d'un enduit particulier qu'on nomme *suint*. C'est un mélange de matières solubles dans l'eau et de matières grasses. On a donné à ces dernières les noms de *stéarérine* et d'*élaiérine :* la première, solide et incristallisable ; la seconde, huileuse. Ces deux substances diffèrent de la *stéarine* et de l'*oléine* par quelques-unes de leurs propriétés, et notamment parce qu'elles ne sont pas saponifiables. La proportion du *suint* varie selon la nature de la laine : elle est d'autant plus grande que la laine est plus belle.

Le *désuintage* peut s'effectuer en partie par de simples lavages de la laine, lorsqu'elle est encore sur le dos des moutons. On appelle *laine lavée au dos* celle qui a été traitée de cette sorte, et on appelle *surge* celle qui provient d'animaux non lavés. Dans tous les cas, on ne peut compléter le *désuintage* qu'en plaçant les laines dans de l'eau mêlée d'urine putréfiée ; ce qui revient à dire dans de l'eau ammoniacale.

On *désuinte* à la fois les deux sortes de laines, en faisant succéder dans le même bain la *laine lavée au dos* à la *laine surge*. A cet effet, on plonge pendant dix minutes 3 à 4 kilogrammes de laine surge dans un bain à + 65°, composé de 300 litres d'eau et de 75 litres d'urine putréfiée ; on répète cette opération jusqu'à ce qu'on ait fait passer 40 kilogrammes de laine. Alors on ajoute au

1. La soie destinée à la fabrication des blondes, et qui provient d'une race particulière de vers, la race *sina*, introduite en France depuis le siècle dernier, ne se blanchit pas à l'acide sulfureux. Elle est naturellement blanche, et perdrait de ses qualités si elle était soumise à l'action de ce réactif.

bain 6 à 7 kilogrammes d'urine putréfiée, et l'on y passe en deux fois 90 kilogrammes de laine lavée au dos; après quoi, l'on ajoute une nouvelle dose de 6 à 7 kilogrammes d'urine putréfiée, et on y lave 20 ki ogrammes de laine surge.

Il faut remarquer que, dans ces circonstances, le désuintage de la laine lavée au dos a lieu tant par le carbonate d'ammoniaque de l'urine putréfiée, que par les matières savonneuses abandonnées par la laine surge.

Après le désuintage, les laines sont soumises au lavage en rivière dans des paniers d'osier; celles qui doivent rester blanches sont exposées encore humides à l'action du gaz acide sulfureux. Cet agent rend la laine raide et dure au toucher : on lui redonne sa douceur et sa souplesse primitives par un léger bain de savon.

La laine désuintée renferme du soufre qu'il faut lui enlever avant de la teindre. On y parvient par des immersions réitérées dans de l'eau de chaux.

On démontre la présence du soufre dans la laine en chauffant celle-ci successivement dans une dissolution alcaline faible, puis dans de l'eau acidulée : il se dégage de l'hydrogène sulfuré. Au surplus, la laine se colore en noir quand on la fait bouillir avec une dissolution d'un sel de plomb, ou de protoxyde d'étain.

On blanchit la laine tantôt en toison, tantôt filée : cette dernière est toujours d'un plus beau blanc. On a remarqué que la laine des aines se blanchit moins bien que celle des autres parties, et que la laine qui provient d'animaux morts ou malades se prête mal à la teinture.

Quelques personnes, mues par la cupidité, trempent les laines dans du lait de beurre, ou dans de l'eau tenant en suspension de la craie; par cette fraude blâmable, elles en augmentent la blancheur et le poids.

Telles sont, Messieurs, les préparations que l'on doit faire subir aux matières textiles tissées ou non tissées, avant de les soumettre aux opérations de la teinture.

XXXe LEÇON.

ACIDE TANNIQUE. — TANNAGE DES PEAUX. — ACIDES ORGANIQUES.

SOMMAIRE. — *Acide tannique* ou *tannin*. — Son extraction de la noix de galle. — Encre ordinaire. — Acide *gallique*. — Action de la chaleur sur l'acide gallique. — *Acide pyrogallique*. — Sa transformation en *acide métagallique*. — *Acide bezoardique, ou ellagique*. — Tannage des peaux. — *Cuir mou*, et *cuir fort* — *Maroquin*. — *Cuir de Russie*. — Peaux préparées pour la *chamoiserie*, et la *mégisserie*. — *Cuir hongroyé*. — *Acide malique*. — Acide *maléique*, ou *équisétique*. — Acide *paramaléique*, ou *fumarique*. — *Acide tartrique*. — Action de la chaleur sur l'acide tartrique. — Acides *métatartrique*, et *isotartrique*. — *Acide tartrique anhydre*. — *Acide pyruvique*, et *acide pyrotartrique* — *Bitartrate de potasse*. — *Flux noir*, et *flux blanc*. — *Émétique*. — *Crème de tartre soluble*. — *Acide racémique*. — Observations de M. Pasteur sur la nature de l'acide racémique. — Acides *lévoracémique*, et *dextroracémique*. — *Acide citrique*. — Modification què cet acide éprouve de la part de la chaleur. — *Acide aconitique*. — *Acide itaconique*. — *Acide citraconique*. — *Acide oxalique*. — *Oxalates de potasse*. — *Oxalates d'ammoniaque*. — Action de la chaleur sur l'oxalate neutre et l'oxalate acide d'ammoniaque. — *Oxamide*, type des amides neutres. — *Acide oxamique*, type des amides acides.

Messieurs,

Nous avons étudié, dans la dernière leçon, les matières tinctoriales qui, d'après notre plan, nous ont servi de transition entre les sécrétions organiques neutres et les sécrétions organiques acides. Aujourd'hui, nous nous occuperons de ces dernières, en nous bornant toutefois aux plus importantes.

Nous commencerons par l'*acide tannique*, ou *tannin*, substance qui, par sa faible acidité et par la nature de ses applications, pourrait, jusqu'à un certain point, être rangée avec les substances colorantes.

L'écorce du chêne, du marronnier d'Inde, de l'orme, du saule; les feuilles de certains arbres; plusieurs racines vivaces de plantes dont les tiges meurent annuellement; l'enveloppe de plusieurs fruits charnus; quelques sèves; quelques sucs; enfin certaines excroissances végétales, telles que la *noix de galle* [1], contiennent une substance que l'on désigne sous le nom de *tannin*.

Quelle qu'en soit la provenance, le *tannin* jouit toujours de la

[1] Excroissance qui se montre sur les chênes.

propriété de former des combinaisons insolubles avec l'albumine, le gluten, la gélatine, la fibrine, les tissus, l'épiderme et la peau des animaux ; mais tous les tannins ne se ressemblent pas, et toutes les plantes qui en contiennent en ont des proportions diverses.

Le tannin de la noix de galle, ayant été le mieux étudié, sera le seul que nous examinerons.

Voici comment on l'extrait :

On tasse la noix de galle, grossièrement pulvérisée, dans une allonge dont le col est bouché par un tampon de coton ; on introduit cette allonge dans le goulot d'une carafe ; on finit de la remplir avec de l'éther du commerce, et on la bouche : l'éther filtre à travers la noix de galle, et dissout, par sa partie aqueuse [1], le tannin qu'il rencontre ; le liquide, qui se réunit dans la carafe, se divise en deux couches : l'une, lourde, sirupeuse, ambrée, et formée d'une solution aqueuse de tannin ; l'autre, légère, verdâtre et formée d'une dissolution éthérée de quelques matières organiques. On enlève cette dernière, on lave plusieurs fois avec de l'éther la couche pesante, puis on la transporte dans le vide de la machine pneumatique. On obtient ainsi le tannin très-pur, sous forme d'une masse spongieuse, légère, brillante, sans apparence de cristallisation, rarement blanche, le plus souvent jaunâtre.

Le tannin est inodore ; sa saveur est purement astringente et sans aucune amertume ; il est très-soluble dans l'eau ; sa dissolution a une réaction faiblement acide ; sa composition est représentée par $C^{18}H^{8}O^{12}$, et comme il forme plusieurs séries de sels, il doit être considéré comme un acide polyatomique.

L'acide tannique, ou le tannin, précipite presque toutes les dissolutions métalliques, et les précipités ont souvent des couleurs caractéristiques : aussi est-ce un réactif très-souvent employé dans les laboratoires. Une de ses réactions les plus importantes est celle qu'il manifeste lorsqu'il est mis en contact avec une dissolution de peroxyde de fer : la liqueur prend une coloration d'un bleu si intense qu'elle paraît noire. L'encre ordinaire n'est qu'un gallate de sesquioxyde de fer ($Fe^{2}O^{3}, C^{18}H^{6}O^{9} + 9\,aq$) tenu en suspension dans de l'eau épaissie par de la gomme. Avec les sels à base de protoxyde de fer, le tannin ne produit aucune réaction : cela explique pourquoi les caractères tracés avec une encre pâle noircissent en séchant. On prépare l'encre avec du tannin et du sulfate de fer ordinaire (sulfate de protoxyde de fer) [2] : or, pour

1. L'éther du commerce renferme 10 pour 0/0 d'eau.

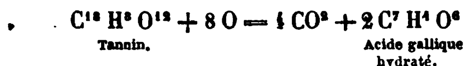
2. On prépare l'encre en faisant bouillir une partie de noix de galle dans 15 parties d'eau : on filtre la liqueur et on la mêle avec une demi-partie de sulfate de fer, et

qu'un pareil mélange devienne noir, il faut que le protoxyde de fer passe à l'état de peroxyde, phénomène qui, dans le cas de l'écriture, ne peut avoir lieu que par l'action lente de l'air.

Le tannin ne se combine pas seulement avec les bases minérales, mais encore avec un grand nombre d'alcaloïdes et avec plusieurs acides minéraux ; il a une affinité toute spéciale pour le derme des animaux : ce tissu, plongé dans une dissolution de tannin, l'absorbe d'une manière si complète qu'il pourrait servir à le doser ; on n'aurait qu'à le peser avant et après l'absorption.

Le tannin est employé spécialement pour le *tannage des peaux* et pour corriger les vins qui ont tourné *au gras*, c'est-à-dire qui ont subi un commencement de fermentation visqueuse ; dans ce dernier cas, il agit en précipitant le ferment (la glaïadine).

Dissous dans l'eau et abandonné à l'air, le tannin, absorbe de l'oxygène, dégage de l'acide carbonique et se transforme en *acide gallique* ($C^7H^3O^5$ + aq).

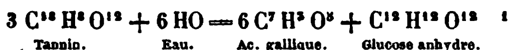


$$C^{18}H^8O^{12} + 8O = 4CO^2 + 2C^7H^4O^6$$

Tannin. — Acide gallique hydraté.

L'*acide gallique* étant un produit dérivé du tannin, il est très-probable que cette faible portion d'acide gallique qui existe quelquefois dans les plantes n'est que l'effet de l'oxydation du tannin contenu dans les plantes elles-mêmes.

Dans ces derniers temps, M. Strecker a fait voir que le tannin, lorsqu'il se transforme en acide gallique, engendre du sucre, en s'associant les éléments de l'eau.



$$3C^{18}H^8O^{12} + 6HO = 6C^7H^3O^5 + C^{12}H^{12}O^{12}$$ [1]

Tannin. — Eau. — Ac. gallique. — Glucose anhydre.

Cette observation prouve que le tannin ne se transforme pas toujours en acide gallique par suite d'un phénomène d'oxydation, et que le dégagement de l'acide carbonique que l'on observe lorsque le tannin est abandonné pendant longtemps à lui-même en présence de l'eau, peut provenir de la fermentation du sucre qui se forme en même temps que l'acide gallique.

autant de gomme : on y ajoute souvent du sucre et du sulfate de cuivre. On abandonne le mélange à l'air, jusqu'à ce qu'il ait pris une teinte noire foncée.

1. Telle n'est pas l'équation donnée par M. Strecker. Ce chimiste assigne au tannin la formule $C^{40}H^{18}O^{26}$ et assigne à l'acide gallique la formule $C^{14}H^8O^{12}$. Dès lors son équation devient :



$$C^{40}H^{18}O^{26} + 10HO = 2C^{14}H^8O^{12} + C^{12}H^{12}O^{12}$$

Tannin. — Eau. — Acide gallique. — Glucose anhydre.

La transformation du tannin en acide gallique est quelquefois l'effet d'une fermentation directe (*fermentation gallique*). Si l'on ferme hermétiquement un flacon rempli d'extrait de noix de galle, au bout de quelque temps on pourra en retirer une quantité notable d'acide gallique. Comme dans ce cas l'air n'a pas pu agir, et comme dans l'extrait il y a des matières azotées, il est presque certain que ces dernières ont joué vis-à-vis du tannin le rôle de ferment. D'ailleurs, rien n'est mieux constaté que la noix de galle renferme un ferment, ou quelque chose qui peut le devenir ; car si, après en avoir retiré le tannin au moyen de l'éther, on la met en contact avec du sucre, elle le fait entrer en fermentation ; au surplus, la fermentation gallique peut être arrêtée par les mêmes moyens qui arrêtent toutes les autres fermentations.

Le procédé que l'on emploie ordinairement pour préparer l'acide gallique est fondé tout à la fois sur l'oxydation et sur la fermentation du tannin. Effectivement, pour obtenir l'acide gallique, on abandonne à la température de $+ 25°$ à $+ 30°$ de la noix de galle pulvérisée et humectée ; après plusieurs mois, la matière se recouvre de petits cristaux blanchâtres : alors on laisse dessécher la masse, puis on la traite par l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'acide gallique, dont il laisse déposer la plus grande partie par le refroidissement. Avec cet acide, il se forme aussi de l'acide *ellagique*, dont nous parlerons bientôt. Il est évident que, par ce procédé, l'air, l'eau et les ferments doivent agir simultanément.

L'acide gallique cristallise en prismes confus blancs ou à peine jaunâtres, solubles dans 100 p. d'eau froide et 3 p. seulement d'eau bouillante ; il est très-soluble dans l'alcool et très-peu dans l'éther ; il ne précipite pas la gélatine et ne se fixe pas sur les membranes animales, propriétés négatives qui le séparent nettement du tannin.

L'acide gallique se comporte comme le tannin vis-à-vis des sels de fer ; il ne précipite pas les sels au minimum et forme un précipité bleu noir dans les sels au maximum ; sous l'influence de la lumière solaire, il réduit rapidement l'azotate d'argent et le perchlorure d'or : aussi est-il employé dans la préparation des *papiers photographiques*.

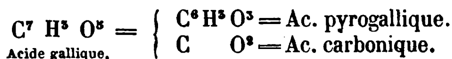
D'après la composition des gallates, il y a lieu de croire que l'acide gallique est biatomique ; sa formule sera donc :



$$C^7HO^5, 2HO + aq;$$

son eau d'hydratation est éliminée à $+ 100°$; l'eau de composition ne peut être remplacée que par des bases.

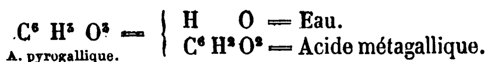
L'acide gallique, chauffé environ à $+200°$, se dédouble en acide carbonique et en acide pyrogallique ($C^6 H^3 O^3$).



$$\underset{\text{Acide gallique.}}{C^7 H^3 O^5} = \begin{cases} C^6 H^3 O^3 = \text{Ac. pyrogallique.} \\ C \quad O^2 = \text{Ac. carbonique.} \end{cases}$$

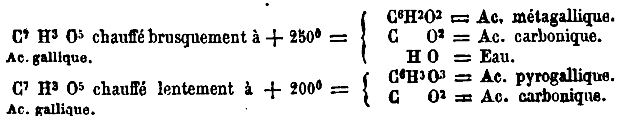
L'*acide pyrogallique* cristallise tantôt en aiguilles, tantôt en lames blanches ; il a une saveur amère et astringente ; il fond à $+115°$ et se sublime à $+210°$; il est très-soluble dans l'eau, et réduit à froid les sels d'or, de platine et d'argent ; il colore en bleu intense les sels de protoxyde de fer, en rouge foncé les sels de peroxyde, sans y former de dépôt ; avec le lait de chaux, il donne lieu à un précipité pourpre qui passe au brun ; il ne se combine pas avec les alcalis ; mais, sous leur influence, il absorbe promptement l'oxygène de l'air et produit une substance noire en même temps qu'il y a formation d'acide acétique et d'acide carbonique. C'est grâce à cette propriété qu'on l'emploie avec avantage pour faire l'analyse de l'air (voir la IVe *leçon*, p. 94).

Chauffé à $+250°$, ou bien maintenu pendant longtemps à une température voisine de son point de fusion, il se dédouble en eau et en acide métagallique ($C^6 H^2 O^2$), substance noire, amorphe, inodore, presque insoluble dans l'eau et soluble dans les alcalis.



$$\underset{\text{A. pyrogallique.}}{C^6 H^3 O^3} = \begin{cases} H \quad O = \text{Eau.} \\ C^6 H^2 O^2 = \text{Acide métagallique.} \end{cases}$$

Cette réaction explique de quelle manière, en distillant de l'acide gallique, on peut, selon que la distillation est conduite, obtenir ou l'acide pyrogallique seul, ou bien un mélange de cet acide et d'acide métagallique. En effet :



$$\underset{\text{Ac. gallique.}}{C^7 H^3 O^5} \text{ chauffé brusquement à } +250° = \begin{cases} C^6 H^2 O^2 = \text{Ac. métagallique.} \\ C \quad O^2 = \text{Ac. carbonique.} \\ H\,O = \text{Eau.} \end{cases}$$

$$\underset{\text{Ac. gallique.}}{C^7 H^3 O^5} \text{ chauffé lentement à } +200° = \begin{cases} C^6 H^3 O^3 = \text{Ac. pyrogallique.} \\ C \quad O^2 = \text{Ac. carbonique.} \end{cases}$$

Il est clair que, si la température de la distillation oscille entre ces deux limites, on doit obtenir simultanément les deux acides pyrogénés.

Nous avons dit que le tannin, en s'oxydant, produit de l'acide gallique ; ajoutons qu'il produit encore de l'*acide ellagique*. Cette dernière substance est une poudre cristalline d'un gris jaunâtre,

sans saveur sensible, à peine soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'alcool, d'où l'éther la précipite.

L'*acide ellagique* est monoatomique et a pour formule :



$$C^{14} H^{2} O^{7}, HO + 2 aq;$$

il forme, avec les sels de fer au maximum, un précipité noir bleuâtre semblable aux précipités que forment les acides tannique et gallique.

Dans ces derniers temps, l'attention des chimistes s'est fixée sur l'acide ellagique, parce qu'on en a trouvé de grandes quantités dans des calculs intestinaux de certains herbivores : aussi l'a-t-on appelé en Allemagne *acide bezoardique*[1]. Comme ces animaux se nourrissent de matières végétales contenant du tannin, on a rattaché à l'ingestion de cette substance la présence de l'acide ellagique dans leur économie. On sait, d'ailleurs, par les expériences de MM. Woëhler et Frerichs, que le tannin, en passant à travers l'organisme, se transforme en acide gallique, pyrogallique, et en une substance humique (acide métagallique?).

En résumé :

L'acide tannique se transforme en acide gallique et en acide ellagique.

L'acide gallique, sous l'influence de la chaleur, se décompose en acide pyrogallique et en acide métagallique.

Dans ces métamorphoses, il se produit de l'acide carbonique et de l'eau.

Je terminerai ce que j'avais à vous dire sur l'acide tannique en vous parlant des industries qui s'y rattachent.

La peau desséchée sans aucune préparation s'altérerait promptement si on ne l'imprégnait pas de tannin ; elle s'appelle alors *peau tannée*, parce que, pour la préparer, on se sert de *tan*.

Le *tan* n'est que l'écorce pulvérisée du chêne à crochet (*quercus glomerata*), arbre qui renferme beaucoup de tannin.

Les peaux destinées au tannage peuvent être *sèches et non salées* comme celles de Buenos-Ayres, *sèches et salées* comme celles de Bahia, ou *fraîches* comme celles qui sont vendues par les bouchers. Les peaux de bœuf et de buffle sont employées pour la fabrication des *cuirs forts ;* celles de vache, de veau et de cheval, pour les *cuirs mous ;* celles de mouton et de chèvre, pour les *cuirs minces et très-flexibles* destinés à la fabrication des maroquins et des gants.

Pour amener les peaux exotiques ou sèches au même état que

1. Ces calculs sont désignés sous le nom de *bezoards*.

les peaux fraîches ou vertes, on les immerge pendant plusieurs jours dans l'eau, on les piétine, on les étire, et quelquefois même on est obligé de les soumettre à l'action du foulon et de les laisser tremper dans l'eau de chaux.

Les peaux vertes doivent, elles aussi, être macérées pendant deux à trois jours pour qu'elles perdent leurs principes solubles et notamment le sang dont elles sont imprégnées. Celles qui sont destinées à donner des cuirs mous subissent, en outre, quatre opérations consécutives :

1re Le *pélanage ;*
2e L'*épilage ;*
3e Le *gonflement ;*
4e Le *tannage.*

Le *pélanage* consiste à faire passer successivement les peaux dans quatre à cinq cuves (pelain) contenant un lait de chaux. On commence par les cuves épuisées par une opération précédente, on continue par celles qui sont de moins en moins épuisées, on finit par une cuve dont le lait de chaux est récent. Cette opération, qui dure de trois semaines à un mois, a pour but de disposer les poils et les lambeaux de chair à abandonner la peau.

Par l'*épilage*, ou *débourrage*, on se propose d'enlever le poil des peaux pélanées. A cet effet, on place ces dernières sur un chevalet et on les râcle avec un couteau émoussé dit *couteau rond :* dès que tous les poils sont enlevés, on macère de nouveau les peaux, puis on les place encore sur le chevalet ; on leur enlève alors, au moyen d'un couteau tranchant à lame circulaire, les lambeaux de chair et les bords ; ensuite, avec une pierre en grès dur bien uni, on fait disparaître les aspérités qui recouvrent la peau du côté des poils ; enfin, avec le couteau circulaire, on nettoie les deux côtés de la peau jusqu'à ce que celle-ci soit bien blanche et que l'eau sorte sans impuretés.

On a amélioré ce procédé en substituant la soude caustique à la chaux : de cette manière, l'épilage et les opérations qui lui succèdent deviennent promptes et faciles. On doit cette innovation à M. Félix Boudet.

On soumet les peaux au *gonflement* en les immergeant dans de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide acétique ou de l'eau de goudron, ou bien encore en les faisant digérer dans de l'eau où se trouve du son et dans laquelle s'est déjà développée la fermentation acétique. Le plus souvent on emploie la *jusée*, c'est-à-dire une infusion de *tannée* (tan épuisé) qui, après s'être aigrie au

contact de l'air, contient une certaine quantité d'acide lactique. Pendant cette dernière opération, qui dure une quinzaine de jours, les peaux subissent un commencement de tannage et se préparent à recevoir le tannage définitif dans les *fosses*.

Le *tannage* a lieu dans des fosses en maçonnerie imperméable. On y place d'abord une forte couche de vieux tan, que l'on recouvre d'une couche de tan frais moins épaisse ; on dispose ensuite les peaux les unes sur les autres, en les séparant par des couches de tan, dont la supérieure est recouverte de tannée et chargée de planches ; on fait alors arriver dans la cuve de l'eau déjà chargée de tan, et en quantité suffisante pour humecter toute la masse. Les fosses restent ainsi remplies pendant cinq à huit mois ; dans cet intervalle de temps, on n'enlève les peaux qu'une seule fois pour renouveler le tan interposé.

La marche suivie pour tanner les peaux destinées à la confection des cuirs forts, est, en général, la même que celle que nous venons de décrire ; cependant, aux *pélains* on substitue l'*échauffe*, opération qui consiste à faire subir une légère fermentation putride aux peaux entassées dans une chambre chauffée entre + 20° et + 25° ; on modère la fermentation en répandant sur la peau une faible quantité de sel.

Dans plusieurs tanneries, on se contente d'*échauffer* les peaux au moyen de la vapeur. Au bout de vingt-quatre heures d'un pareil traitement, elles sont prêtes à subir l'épilage ordinaire.

Le *gonflement* des peaux pour cuirs forts diffère aussi quelque peu, car de temps en temps on ajoute à la *jusée* un peu d'acide sulfurique qui abrége l'opération. Enfin, le tannage de cette sorte de peaux dure de dix-huit mois à deux ans.

Au sortir des fosses, les *cuirs forts* ont une consistance spongieuse. Pour les rendre compactes, on les soumet, lorsqu'ils sont secs, à une pression qu'on appelle *martelage*. On opère cette pression au moyen d'un marteau qui frappe le cuir étendu sur des blocs de pierre ou de marbre.

On peut remplacer avec avantage le marteau par des rouleaux qui pressent sans choc le cuir reposant sur des *stocs* chauffés à la vapeur.

On a proposé plusieurs modifications pour rendre plus expéditive l'opération du tannage, mais aucune d'elles n'a été sanctionnée par l'expérience. Tout fait croire que, pour que le tannage soit parfait, il faut que la combinaison du tannin avec la matière animale s'opère lentement.

M. Spilsbury, par exemple, propose de coudre ensemble plusieurs peaux de manière à en faire un réservoir qui ne laisse point

échapper l'eau, de remplir la cavité avec du tan et d'introduire de l'eau sous une certaine pression.

M. W. Drake remplit les sacs avec une solution froide de tan, et il introduit de nouveau, dans le même sac, la liqueur qui en exsude. Dès que les peaux deviennent fermes, il élève la température de l'atelier à $+60°$ et la maintient jusqu'à ce que les peaux soient devenues dures et fermes sur tous les points.

M. Knowlys suspend les peaux dans un vase où il introduit une dissolution de tan après y avoir fait le vide.

M. Turnbull fait intervenir le sucre pour enlever cette portion de chaux que l'épilage n'enlève pas et qui s'oppose à l'action prompte du tannin ; ensuite il fait passer par endosmose le *liquide tannant* à travers la peau. Il prétend réduire, par ce procédé, à quatorze jours la durée de dix-huit mois et économiser les deux tiers de l'écorce de chêne.

Seguin prétendit, lui aussi, il y a longtemps, transformer les peaux en cuir dans l'espace de six semaines en employant de l'acide sulfurique pour opérer l'épilage et le gonflement.

Enfin, en *tannant à la flotte*, on pourrait en trois semaines faire passer à l'état de cuir les peaux déjà gonflées : on n'aurait qu'à garder, pendant tout ce temps, les peaux dans des infusions tannantes, que l'on remplacerait fréquemment par des infusions de plus en plus fortes.

Mais plusieurs de ces procédés ont déjà été reconnus comme donnant de mauvais produits, et la supériorité des autres n'a pas encore été démontrée.

Toutes les peaux ne sont pas tannées par l'écorce du chêne ; celles qui sont destinées à la confection des *maroquins* sont tannées par le *sumac*, et les *cuirs de Russie* sont tannés par l'*écorce de bouleau*.

On confectionne le *maroquin* avec des peaux de chèvre et souvent de mouton. On fait revenir les peaux sèches en les tenant plongées, pendant deux à quatre jours, dans de l'eau provenant d'une opération précédente ; on les écharne, on les épile à la chaux et on les dégorge en les faisant digérer, pendant vingt-quatre heures, dans un bain de son aigri.

Les peaux destinées à être teintes en rouge sont cousues deux par deux, la chair en dedans, de manière à former un sac, puis elles sont passées successivement dans un bain de chlorure d'étain et dans un bain de cochenille. Après les avoir rincées, on découd une partie du sac pour y introduire la quantité de sumac qui est nécessaire au tannage, on y insuffle de l'air, et, après en avoir ficelé l'ouverture, on l'agite en tout sens, pendant quatre heures,

dans une faible dissolution de sumac : quand on les a relevées deux fois en vingt-quatre heures, le tannage est terminé.

La couleur noire est donnée aux maroquins par une dissolution de fer dans de la bière aigrie, c'est-à-dire par de l'acétate de fer; le bleu, par une dissolution froide d'indigo blanc; le jaune et toutes ses nuances, par une décoction d'épine-vinette; les violets et les nuances pensée, par de la cochenille appliquée sur des peaux bleues.

Les peaux teintes de la même couleur sont empilées et passées à la presse hydraulique pour chasser l'excès d'eau et pour mieux fixer la couleur.

On termine le maroquin, avant qu'il soit entièrement sec, en l'amincissant avec un couteau droit à fil relevé, en le lustrant avec des cylindres lamineurs en cristal de roche, enfin en lui donnant le grain à l'aide de la paumelle [1].

On obtient un grain en losange en passant dans deux sens un cylindre en bois dur (buis ou poirier) taillé à sa surface en vis très-fine.

On prépare le *cuir de Russie* avec des peaux épilées qu'on fait macérer, pendant quarante-huit heures, dans un bain contenant de la farine de seigle et du levain [2] : après les avoir lavées à grande eau, on les plonge dans une décoction d'écorce de saule, où on les travaille deux fois par semaine pendant deux semaines; enfin, on les imprègne du côté de la chair avec l'huile empyreumatique provenant de la distillation de l'écorce de bouleau.

Le cuir ainsi obtenu est coloré en rouge, ne se moisit jamais et n'est pas attaqué par les insectes, par suite de sa forte odeur [3].

1. Morceau de bois plat plus long que large que l'ouvrier tient d'une main par le moyen d'une espèce de gant.

2. Un kilogramme de farine de seigle pour dix peaux.

3. On peut rendre imputrescibles les peaux sans avoir recours au tannage. Le *mégissier* et le *chamoiseur* n'emploient point de peaux tannées.

On épile les peaux de mouton et de chevreau destinées à la *mégisserie*, en enduisant le côté de la chair avec une bouillie de chaux, et d'orpiment * : après 24 heures, le poil tombe. On fait alors passer les peaux au chevalet, puis on les gonfle en les tenant immergées pendant trois semaines en hiver, et trois jours en été, dans un bain de son.

On rend imputrescibles les peaux de cette espèce, en les plongeant dans une dissolution chaude d'alun, et de sel marin **. Ces deux sels se décomposent mutuellement; il en résulte du sulfate de soude, et du chlorure d'aluminium qui se combine avec le tissu cutané, et le rend inaltérable ***.

On blanchit les peaux aluminées en les laissant tremper dans un bain composé de

* M. Boudet a proposé de remplacer ce mélange dangereux par du sulfure de calcium. Ce chimiste a pensé que l'orpiment n'agit qu'en cédant du soufre à la chaux.

** 600 à 900 grammes d'alun, et 150 à 200 grammes de sel marin par peau.

*** Depuis quelque temps on commence à tanner légèrement ces peaux, en les immergeant dans une infusion d'écorce de saule.

Telles sont les principales applications industrielles de l'acide tannique.

Après l'acide tannique, l'acide végétal le plus répandu est l'*acide malique*. Il existe isolé ou combiné avec les bases dans presque tous les fruits rouges, dans les pommes, les poires, les prunes, les groseilles vertes, dans les feuilles de joubarbe, d'épinard, de tabac, etc., etc. C'est lui qui donne aux fruits la saveur aigre qu'ils ont avant la maturité.

On prépare l'*acide malique* avec le suc des baies non mûres du *sorbier des oiseaux;* on clarifie le suc avec du blanc d'œuf, puis on y verse de l'acétate de plomb qui donne un précipité de malate de plomb. Pour purifier ce sel, on le dissout dans l'eau bouillante et on filtre la dissolution, qui, par le refroidissement, laisse déposer le malate de plomb pur. En suspendant ce dernier produit dans de l'eau traversée par un courant d'hydrogène sulfuré, il se forme du sulfure de plomb, et l'acide devient libre : on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse et on l'abandonne dans le vide ; on obtient ainsi l'acide malique sous forme de cristaux incolores, fusibles à $+ 83°$, déliquescents, et dont la dissolution dévie le plan de polarisation de la lumière polarisée.

La composition de l'acide malique est représentée par $C^8 H^6 O^{10}$, ou mieux par $C^8 H^4 O^8, 2 HO$, car cet acide est biatomique.

farine, de jaune d'œuf *, et de la liqueur saline tiède qui a servi à l'opération précédente.

Le *chamoiseur* emploie les mêmes peaux que le mégissier, et les premières opérations auxquelles il les soumet sont à peu près les mêmes ; mais dès qu'il les retire du bain de son, il les imprègne d'huile de poisson au moyen de foulages répétés dans une espèce de moulin à foulon. Il passe ensuite la peau dans une étuve légèrement chauffée ; il lui donne la façon sur le chevalet, la dégraisse en la trempant pendant une heure dans une lessive tiède de potasse à 2 degrés aréométriques, enfin il la sèche, et il l'étire au *palisson* **.

On appelle *cuirs hongroyés* ou de Hongrie les cuirs souples employés par les bourreliers et carrossiers.

Pour les préparer, on plonge les peaux préalablement épilées par un rasage, dans une dissolution chaude de $1 \frac{1}{2}$ à 3 kil. d'alun, et de $1 \frac{1}{2}$ à 2 kil. de sel marin, puis on les piétine : ensuite on les passe, et on les piétine dans de l'eau chaude : on recommence une seconde fois la même série d'opérations : enfin on laisse tremper les peaux, pendant huit jours, dans de l'eau alunée, on les sèche, on les piétine encore, on les blanchit au soleil, et on les graisse à la manière des *cuirs en suif* ***.

* 600 à 700 grammes de farine, et un demi-jaune d'œuf par peau.

** Le palisson est un instrument de fer plat, et poli, assujetti sur un montant de bois, dont les mégissiers se servent pour ouvrir les peaux.

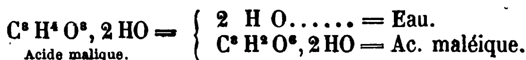
*** On prépare *les cuirs en suif* employés par les selliers-bourreliers, en flambant légèrement et à un feu clair, les cuirs étirés, et en appliquant sur leurs deux faces du suif fondu : on laisse le cuir s'imbiber pendant 8 à 10 heures, on le foule, on passe la paumelle du côté de la chair, puis on les noircit avec de l'acétate de fer. Après la mise en couleur, on donne le grain avec la paumelle, et on lustre la peau avec une décoction d'*épine-vinette*.

Presque tous les malates ne sont solubles que dans l'eau ; il n'y a que le *malate de peroxyde de fer* qui soit soluble dans l'alcool.

Le *malate de plomb* a une propriété qui le caractérise. Ce sel, récemment précipité, est blanc et caillebotté ; mais, peu à peu, on voit s'y former des aiguilles nacrées d'un grand éclat, qui partent du centre et remplissent toute la masse.

On reconnaît aussi l'acide malique à ce qu'il ne trouble point l'eau de chaux ; celle-ci, saturée et évaporée, donne du malate de chaux cristallin qui se redissout dans l'eau bouillante. Ce caractère suffit pour faire distinguer l'acide malique d'avec les autres acides dont nous parlerons dans cette leçon.

Si l'on soumet l'acide malique à une température de $+ 200°$, il se dédouble en eau et en *acide maléique*.



$$\underset{\text{Acide malique.}}{C^8H^4O^8, 2HO} = \begin{cases} 2\ HO \ldots\ldots = \text{Eau.} \\ C^8H^2O^6, 2HO = \text{Ac. maléique.} \end{cases}$$

Ce dernier acide cristallise en prismes obliques à base rhombe ; sa saveur est nauséabonde et métallique ; il est très-soluble dans l'eau et l'alcool ; sa dissolution n'est pas troublée par l'eau de chaux ; il fond vers $+ 130°$; distillé brusquement, il perd 2 équivalents d'eau et devient anhydre ; il est biatomique et a les mêmes propriétés que l'*acide équisètique*, que l'on tire de l'*equisetum fluviatile* (prêles).

Si on le maintient à quelques degrés seulement au-dessus de son point de fusion, c'est-à-dire de $+ 130°$ à $+ 140°$, il ne gagne rien, il ne perd rien, mais il subit une modification moléculaire, change ses propriétés physiques et devient monoatomique. Ainsi transformé, il porte le nom d'*acide paramaléique*, ne fond que vers $+ 200°$, ne se volatilise qu'à une température encore plus élevée, est très-peu soluble dans l'eau, et sa composition est désormais représentée par C^4HO^3, HO ; en un mot, il a toutes les propriétés et les caractères de l'*acide fumarique*, qu'on tire de la *fumaria officinalis* (fumeterre).

Ce nouvel acide se distingue par la propriété qu'il possède de former avec l'oxyde d'argent un sel aussi insoluble que le chlorure de ce même métal.

Dans ces derniers temps M. Dessaignes est parvenu à transformer le *fumarate ou paramaléate acide d'ammoniaque* ($AzH^3HO, C^8H^3O^7$) en *acide aspartique* ($C^8H^7AzO^8$). A cette occasion M. Pasteur a observé que l'*acide aspartique*, obtenu par le procédé de M. Dessaignes, n'exerce aucune action sur la lumière

polarisée, tandis que l'*acide aspartique* provenant de l'*asparagine* en dévie le plan de polarisation. Comme l'acide fumarique ou paramaléique est inactif sur la lumière polarisée, et que l'asparagine est au contraire très-active, on voit que le même corps exercera ou n'exercera pas d'action sur le plan de polarisation des rayons lumineux, suivant qu'il dérivera d'un corps actif, ou d'un corps inactif.

Ce fait est encore confirmé par une autre observation. M. Pasteur, en appliquant à l'acide aspartique inactif le même mode d'action qui a servi à M. Piria pour obtenir l'*acide malique* à l'aide de l'asparagine (voir *leçon* XXVIIIe, pag. 266), est parvenu à le transformer en *acide malique inactif*.

Il y a donc deux acides aspartiques, et deux acides maliques : comparés deux à deux, ils ne présentent d'autre dissemblance que celle d'agir ou de ne pas agir sur le plan de polarisation des rayons lumineux.

On peut encore obtenir l'acide paramaléique en distillant de l'acide malique à + 150° ; si on le distille à + 175°, on obtient un mélange d'acide paramaléique et d'acide maléique.

On voit que le produit immédiat de la distillation de l'acide malique est l'acide maléique, et que si ce dernier acide ne se trouve pas soustrait, au moment où il s'engendre, aux influences qui peuvent le modifier, il se modifie, en effet, et se transforme.

Suivant la température à laquelle on soumet l'acide malique, on peut obtenir tantôt un produit, tantôt l'autre, et tous les deux se trouvent tout formés dans la nature.

Depuis les travaux de M. Pasteur, il y a un motif pour faire suivre l'étude de l'acide malique par celle de l'*acide tartrique*. Ce n'est pas que ces deux acides aient des ressemblances chimiques, mais ils semblent avoir quelque chose de commun dans leur constitution moléculaire.

L'acide tartrique existe dans un grand nombre de fruits et de végétaux ; le raisin est de tous les fruits celui qui en possède le plus, et il renferme cet acide à l'état de bitartrate de potasse et de tartrate neutre de chaux.

Pendant la vinification du jus de raisin, ces deux sels se précipitent, se déposent, grâce à leur insolubilité dans l'eau alcoolisée, et forment une croûte adhérente aux parois des tonneaux. Cette croûte porte le nom de *tartre* ; elle est rouge ou blanche, suivant que le vin dont elle provient est lui-même rouge ou blanc ; elle sert à la préparation de la *crème de tartre*, d'où l'on tire l'*acide tartrique*.

Lorsqu'on verse dans une dissolution bouillante de crème de tartre (*bitartrate de potasse*) une quantité suffisante de craie,

on remarque une effervescence due au dégagement de l'acide carbonique, il se forme un dépôt de tartrate de chaux et on trouve dans le liquide du tartrate neutre de potasse. Dans cette réaction, il arrive que la moitié de l'acide tartrique de la crème de tartre passe à l'état de tartrate de chaux qui est insoluble ; l'autre moitié continue à rester combinée avec la potasse et forme un tartrate neutre qui est très-soluble. Si l'on verse du chlorure de calcium dans cette liqueur, on réduira ce qui reste de l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux. En traitant ce dernier sel par une quantité convenable d'acide sulfurique étendu de trois à quatre fois son poids d'eau (52 parties d'acide sulfurique concentré pour 100 parties de crème de tartre), toute la chaux se transforme en sulfate de chaux, et tout l'acide tartrique devient libre et se trouve dissous dans la liqueur ; si l'on évapore cette dernière jusqu'à consistance de sirop et si on l'abandonne à elle-même dans un endroit un peu chaud, elle donne de beaux cristaux d'acide tartrique, que l'on purifie par une seconde cristallisation.

L'acide tartrique cristallise en prismes obliques à base rhombe, terminés par des sommets dièdres ; leur densité est 1,75 ; ils sont volumineux et inaltérables à l'air ; ils ont une saveur acide et agréable, et se dissolvent facilement dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois ; jetés sur des charbons ardents, ils répandent l'odeur de caramel.

La dissolution aqueuse d'acide tartrique exerce la rotation à droite, et son pouvoir rotatoire augmente avec la proportion d'eau, avec la température et sous l'influence de l'acide borique ; son mode de dispersion des plans de polarisation est régi par une loi toute spéciale, différente de celle à laquelle sont soumises les substances douées de la propriété rotatoire moléculaire.

Ces propriétés physiques, observées par M. Biot, caractérisent l'acide tartrique d'une manière toute particulière, et jusqu'à présent on ne connaît que l'acide *malique actif*, qui, d'après M. Pasteur, possède les mêmes propriétés exceptionnelles.

La formule de l'acide tartrique cristallisé est $C^8 H^6 O^{12}$, que l'on écrit ordinairement $C^8 H^4 O^{10}, 2 HO$, parce qu'elle représente un acide biatomique.

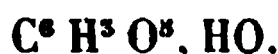
L'acide tartrique ne décompose ni le chlorure de calcium, ni l'azotate de chaux ; mis en contact avec l'eau de chaux, il donne lieu à un précipité, qu'un excès d'acide redissout et qui reparaît plus tard sous forme de petits cristaux ; versé en excès dans une dissolution de potasse, il donne lieu à un dépôt cristallin de crème de tartre.

Quand on fond rapidement l'acide tartrique, de manière tou-

tefois à ne pas dépasser la température de + 170°, il donne naissance à deux acides isomères, sans que son poids ait subi aucun changement. Le premier de ces deux acides est l'*acide métatartrique*, dont la capacité de saturation est la même que celle de l'acide tartrique ; les sels auxquels il donne naissance se distinguent des tartrates correspondants par leur forme et par leur plus grande solubilité. Le second acide isomère a été appelé *acide isotartrique;* il paraît être monoatomique, et la composition de ses sels neutres est la même que celle des bitartrates ordinaires. Ces faits ont été observés par MM. Laurent et Gerhardt.

M. Fremy a trouvé, de son côté, que l'acide tartrique, chauffé pendant plusieurs heures dans une étuve dont la température reste constamment à + 190°, perd deux équivalents d'eau, se dédouble en deux acides, l'acide *tartrelique* ou *isotartridique* (acide découvert par M. Braconot), et en *acide tartrique anhydre*. Ce dernier corps est blanc, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Lorsqu'on l'abandonne au contact de l'eau ou de l'air humide, il redevient de l'acide tartrique ordinaire.

Si l'on distille l'acide tartrique à la température de + 200°, on obtient une liqueur contenant de l'acide acétique et de l'*acide pyruvique*. Par l'oxyde de plomb, on sépare ce dernier acide du premier, parce que le pyruvate de plomb est insoluble. Ce sel, suspendu dans l'eau et soumis à un courant d'hydrogène sulfuré, met en liberté l'acide pyruvique, dont la composition est :



$$C^6 H^3 O^5, HO.$$

L'acide pyruvique est incristallisable et plusieurs pyruvates cristallisent facilement.

Lorsqu'on distille l'acide tartrique brusquement et à la température de + 300°, on obtient un liquide brun qui, soumis à une nouvelle distillation, puis concentré dans le vide de la machine pneumatique, se prend en une masse cristalline. C'est l'*acide pyrotartrique*, corps fusible vers + 100° et en partie volatilisable à + 180° ; il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool ; ses dissolutions ne précipitent ni par l'eau de barite, ni par l'eau de chaux ; sa formule est $C^5 H^3 O^3, HO$.

En résumé, l'acide tartique, soumis à l'influence de la chaleur, peut subir plusieurs transformations.

à + 170 =	acide métatartrique.......	$C^8H^4O^{10}, 2HO$
	acide isotartrique.........	$C^8H^5O^{11}$, HO
à + 190 =	acide tartrique anhydre...	$C^8H^4O^{10}$
	acide tartrelique..........	$C^8H^3O^9$, HO
à + 200 =	acide pyruvique..........	$C^6H^3O^5$, HO
à + 300 =	acide pyrotartrique.......	$C^5H^3O^3$, HO

Parmi tous les tartrates, nous ne trouvons que la crème de tartre et l'émétique qui méritent de fixer notre attention.

Nous avons déjà dit que, pendant la vinification du *jus de raisin*, il se dépose spontanément une certaine quantité de tartre, mélange de bitartrate de potasse et de tartrate de chaux ; en éliminant ce dernier sel et les matières colorantes, on a la *crème de tartre*, ou *bitartrate de potasse pur*. A cet effet, on pulvérise le tartre, on le fait bouillir pendant plusieurs heures avec une quantité d'eau suffisante pour le dissoudre, puis on abandonne la liqueur au refroidissement : au bout de quelques jours, il se forme des cristaux, qu'on redissout dans l'eau bouillante, à laquelle on ajoute de l'argile et du noir animal. La dissolution filtrée donne, en se refroidissant, des cristaux très-purs de bitartrate de potasse. Ce sel cristallise en prismes obliques à base rhombe ; il craque sous la dent, a une saveur acide et rougit le tournesol ; il exige, pour se dissoudre, 184 parties d'eau froide et 18 parties d'eau bouillante ; il est insoluble dans l'alcool ; il est décomposé par la chaleur, et laisse un résidu formé de carbonate de potasse et de charbon, et que l'on appelle *flux noir* en opposition du *flux blanc*, nom qui désigne une substance que l'on prépare en brûlant un mélange d'une partie de crème de tartre et de deux parties de nitre. Le flux blanc sert comme fondant ; le flux noir sert à la fois comme fondant et comme réducteur.

La formule du bitartrate de potasse est KO, HO, $C^8 H^4 O^{10}$. Si on remplace l'eau basique de ce sel par une base proprement dite, on a un *tartrate neutre*, ou un *tartrate double ;* par de la potasse, on a le *tartrate neutre de potasse* [$(KO)^2, C^8 H^4 O^{10}$] ; par la soude, le *sel de seignette* (KO, Na O, $C^8 H^4 O^{10} + 7$ aq), ou *tartrate double de potasse et de soude*, etc., etc. Lorsque la molécule d'eau basique est remplacée par un oxyde de la formule $M^2 O^3$, on a un *émétique*.

Bien que les *émétiques* aient longtemps attiré l'attention des chimistes, leur véritable nature est encore mal connue. Il n'est pas aisé, en effet, de s'expliquer comment un oxyde de la formule M O peut être remplacé dans un sel par un oxyde de la formule M^2O^3 ; en outre, tous les émétiques préalablement déshydratés jouissent de la singulière propriété d'abandonner encore deux molécules d'eau lorsqu'ils sont exposés à une température convenablement élevée. Les émétiques chauffés de la sorte ne contiennent donc plus d'acide tartrique, car tout en admettant que l'oxygène de l'eau éliminée provienne de l'oxyde, il faut convenir que l'hydrogène ne peut être fourni que par l'acide. Ces faits constituent des anomalies.

On a considéré comme autant d'émétiques certains composés qui se forment lorsque l'eau basique du bitartrate de potasse est remplacée par certains acides faibles, tels que les acides borique, arsénieux, arsénique, antimonique. Il est certain que plusieurs d'entre eux, et notamment celui qui provient de l'acide borique, perdent, lorsqu'ils sont convenablement chauffés, deux molécules d'eau, précisément comme font les émétiques ordinaires.

Les plus importants de ces singuliers composés sont : l'*émétique* proprement dit et la *crème de tartre soluble.*

Le corps que l'on appelle vulgairement *émétique* est un bitartrate de potasse dans lequel la molécule d'eau basique a été remplacée par une molécule d'oxyde d'antimoine (Sb^2O^3). On le prépare en faisant bouillir dans 5 à 6 parties d'eau, des parties égales d'oxyde d'antimoine et de crème de tartre ; la dissolution chaude filtrée abandonne, par le refroidissement ou par l'évaporation, l'émétique sous forme de beaux cristaux dont la forme primitive est l'octaèdre à base rhombe.

L'émétique a une saveur métallique et désagréable ; il est soluble dans 2 parties d'eau bouillante et dans 14 parties d'eau froide ; sa formule est $KO, Sb^2O^3, C^8H^4O^{10} + 2aq$; chauffé à $+100°$, il devient anhydre ; à $+228°$, il perd les éléments de deux molécules d'eau ; dissous dans l'eau et mis en contact avec certains sels également dissous, il échange sa potasse pour la base de ces sels : ainsi, l'on peut, par double décomposition, obtenir les émétiques d'argent, de plomb, etc., etc.

Les acides, les alcalis et les terres alcalines décomposent l'émétique : c'est pourquoi ce médicament ne doit jamais être associé à de pareilles substances.

Si l'on chauffe un mélange d'émétique et de noir de fumée, on obtient pour résidu un alliage d'antimoine et de potassium ; cet alliage est tellement pyrophorique qu'il peut s'enflammer avec détonation au contact de l'air humide.

On prépare la *crème de tartre soluble* en dissolvant dans l'eau bouillante 100 parties de crème de tartre et 32 $\frac{1}{2}$ parties d'acide borique cristallisé : la liqueur, concentrée par évaporation, laisse une masse blanche amorphe, soluble dans 1 $\frac{1}{2}$ partie d'eau froide, et qui, desséchée à $+100°$, a pour formule :



$$KO, BoO^3, C^8H^4O^{10}.$$

Cette matière, chauffée à $+285°$, perd les éléments de 2 équivalents d'eau et ne renferme plus, par conséquent, l'acide tartrique tel que nous nous le figurons à l'état anhydre ; mais, redissoute

dans l'eau, elle reprend sa nature primitive. La crème de tartre soluble est très-employée comme purgatif.

M. Kestner de Thann parvint, en 1820, à extraire de la crème de tartre des raisins du midi de l'Europe un acide particulier qu'il nomma *acide thannique*, et qui, plus tard, fut appelé *acide racémique*. Ni M. Kestner, ni aucun autre chimiste, n'ont pu en extraire depuis d'une manière méthodique, de sorte que cet acide, indépendamment de ses propriétés remarquables, est un des produits les plus rares de la chimie[1].

L'*acide racémique*, comparé à l'*acide tartrique*, présente un exemple frappant d'isomérie, et, dans ces derniers temps, il a donné l'occasion à M. Pasteur de faire une observation des plus curieuses et à la fois des plus importantes pour la mécanique moléculaire. L'acide racémique a la même composition que l'acide tartrique ; lorsqu'il est cristallisé, il renferme une molécule d'eau d'hydratation, si bien que sa formule est $C^8 H^4 O^{10}, 2\, HO + aq$; il est également biatomique, donne deux séries de sels, des émétiques, et subit, de la part de la chaleur, les mêmes modifications que l'acide tartrique ; il diffère de ce dernier acide par sa moindre solubilité dans l'eau, par sa forme cristalline et la plus grande solubilité de ses sels, par l'absence de toute action sur le plan de polarisation, et parce que le précipité cristallin auquel il donne lieu lorsqu'on le verse dans l'eau de chaux n'est pas redissous par un excès d'acide.

En examinant l'acide tartrique et ses sels, M. Pasteur a trouvé qu'ils sont tous hémiédriques, c'est-à-dire affectés de dissymétrie ; en suivant certaines règles dans l'observation, il a établi que l'hémiédrie, qu'il se représente par une facette tétraédrique d'une valeur relativement déterminée, se trouve à la droite de l'observateur. Or, on sait que l'acide tartrique et ses sels dévient à droite le plan de polarisation[2]. Voilà donc une relation entre le sens de la déviation rotatoire et le sens de l'hémiédrie.

L'acide racémique et les racémates n'ont présenté à M. Pasteur aucun indice d'hémiédrie : or, nous venons de dire que cet acide et ses sels sont inactifs sur le plan de polarisation ; mais, en abandonnant une dissolution de racémate double, de soude et d'ammoniaque à une évaporation spontanée, le même savant a obtenu simultanément des cristaux hémiédriques à droite et des cristaux hémiédriques à gauche, et comme leurs actions sur la

1. On vient d'annoncer à l'Académie des sciences de Paris, que M. Pasteur est parvenu à transformer l'acide tartrique en acide racémique.

2. Le *tartrate de chaux* dissous dans l'acide chlorhydrique, exerce la rotation à gauche.

lumière polarisée sont égales et inverses, il s'ensuit qu'ils se neutralisent réciproquement lorsqu'on observe la dissolution de leurs masses simultanées. Au surplus, les acides tirés de deux sortes de cristaux ont encore les mêmes pouvoirs rotatoires opposés : l'acide de droite paraît identique avec l'acide tartrique ordinaire ; l'acide de gauche n'en diffère que par son action particulière sur la lumière polarisée.

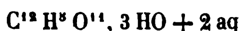
On voit donc ici un phénomène de dédoublement qui fait supposer que l'acide racémique est formé de l'assemblage de deux acides inégalement dissymétriques. Quand on les dédouble, les pouvoirs rotatoires opposés reparaissent ; quand on les associe, les pouvoirs disparaissent parce qu'ils se neutralisent.

Pour ne pas décider trop à la hâte une question d'identité, M. Pasteur n'a pas voulu faire intervenir le nom d'acide tartrique pour désigner l'un des deux acides, et il a préféré donner à celui qui dévie le plan de polarisation à gauche le nom d'*acide lévoracémique*, et à l'autre le nom d'*acide dextroracémique*. La dénomination d'*acide racémique* rappelle donc l'association de deux acides *physiquement* distincts.

Un grand nombre de fruits acides, tels que les *citrons*, les *oranges*, les *tamarins*, les baies vertes des *groseilles à maquereau*, les *groseilles communes*, etc., etc., renferment de l'*acide citrique ;* on l'extrait ordinairement des citrons parce qu'ils en sont abondamment pourvus. A cet effet, on abandonne le jus de ces fruits, pendant quelque temps, à une fermentation spontanée qui en sépare une matière mucilagineuse ; on filtre le jus ainsi déféqué, on le sature par la chaux et on le porte à l'ébullition : le citrate de chaux insoluble se précipite ; on le jette sur une toile, on le lave à l'eau chaude, ensuite on le décompose par de l'acide sulfurique en léger excès : le sulfate de chaux est séparé par une nouvelle filtration, et la liqueur acide est évaporée avec précaution jusqu'à ce qu'elle commence à se couvrir d'une croûte cristalline ; alors on l'abandonne à elle-même pour qu'elle fournisse des cristaux qui seront d'autant plus beaux que la liqueur contiendra un très-léger excès d'acide sulfurique.

L'*acide citrique* ordinaire cristallise en prismes obliques à 4 pans terminés par des sommets dièdres inclinés sur les angles aigus ; il est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool, dans la moitié de son poids d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante ; jeté sur les charbons, il ne dégage pas l'odeur de caramel ; mis en contact avec la chaux, il ne la trouble que par l'ébullition ; versé en excès sur la potasse, il ne produit pas de dépôt cristallin. Voilà trois caractères négatifs qui le distinguent de l'acide tartrique.

Cristallisé à froid, l'acide citrique a pour formule :



$$C^{12} H^{8} O^{11}, 3 HO + 2 aq$$

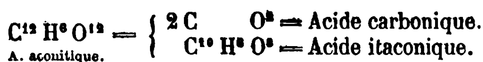
et il se déshydrate à + 100° : c'est le cas de l'acide citrique du commerce; cristallisé à la température de l'eau bouillante, il prend la composition suivante : $C^{12} H^{8} O^{11}, 3 HO + aq$, et il ne se déshydrate qu'à une chaleur plus élevée.

D'après ces formules, on voit que l'acide citrique est un acide triatomique et qu'il peut donner trois séries de sels.

L'acide citrique soumis à la distillation se décompose, dégage de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'acétone, de l'eau, et donne naissance à plusieurs acides différents, acides que l'on peut obtenir séparément si la distillation est opérée avec certaines précautions. Ainsi, en arrêtant la distillation lorsque cessent d'apparaître des vapeurs blanches, le résidu est presque exclusivement formé d'un acide qui a les mêmes propriétés que celui qu'on tire de l'*aconitum napellus* et qu'on appelle *acide aconitique*. Cet acide cristallise difficilement sous forme mamelonnaire; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, fond à + 140°, bout à + 160°, et sa formule est $C^{12} H^{3} O^{9}, 3 HO$. On voit que cet acide est triatomique comme l'acide citrique, et qu'il n'en diffère que par les éléments de deux équivalents d'eau.

L'acide aconitique jouit d'une propriété que l'on a mise à profit pour découvrir l'acide citrique lorsqu'il est mêlé avec d'autres acides. Voici de quelle manière : l'*aconitate de chaux* est plus soluble à froid qu'à chaud, de sorte que sa dissolution aqueuse saturée se trouble quand on la chauffe, et s'éclaircit en se refroidissant; or, si après avoir tenu en fusion pendant quelque temps une substance acide connue, et si, après l'avoir saturée avec de la chaux, elle manifeste le phénomène dont nous parlons, il est presque certain que, dans la matière essayée, il se trouve de l'acide citrique.

Lorsqu'on chauffe à + 160° l'*acide aconitique*, il dégage de l'acide carbonique et passe à l'état d'*acide itaconique*, ou *pyrocitrique*.



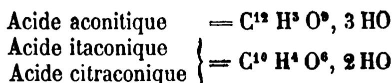
$$\underset{\text{A. aconitique.}}{C^{12} H^{6} O^{12}} = \begin{cases} 2 C \quad O^{4} = \text{Acide carbonique.} \\ C^{10} H^{6} O^{8} = \text{Acide itaconique.} \end{cases}$$

Cet acide est volatil; il cristallise en tables rhomboïdales, se dissout dans l'alcool et l'éther, fond à + 160°, et, d'après la nature de ses sels, paraît être un acide biatomique; sa composition doit donc être représentée par la formule $C^{10} H^{4} O^{6}, 2 HO$.

Soumis à la distillation, l'acide itaconique perd de l'eau et semble devenir anhydre ($C^{10} H^4 O^6$) ; mais réellement il subit une transformation moléculaire et change de nature, car si on le laisse en contact avec de l'eau, il s'en assimile autant qu'il en a perdu, mais il cristallise en aiguilles, et, loin de fondre à $+ 160°$, il fond à $+ 80°$; ainsi modifié, il porte le nom d'*acide citraconique;* lorsque cet acide est anhydre, c'est-à-dire lorsqu'il est dans l'état où il se trouve par suite de la distillation, il est très-fluide, il possède une odeur empyreumatique, une saveur caustique, et se volatilise à $+ 212°$.

D'après le mode de génération de ces différents acides, on voit qu'on peut les obtenir simultanément par une distillation peu soignée de l'acide citrique ; et de même l'on peut obtenir les deux acides pyrogénés isomériques, si l'on distille à $+ 200°$ l'acide aconitique.

En résumé, l'acide citrique ($C^{12} H^5 O^{11}, 3 HO$), soumis à l'action de la chaleur, peut engendrer trois acides, dont deux sont isomères entre eux.



Acide aconitique $= C^{12} H^3 O^9, 3 HO$

Acide itaconique / Acide citraconique $\} = C^{10} H^4 O^6, 2 HO$

Tous les citrates, moins ceux à base alcaline, sont insolubles dans l'eau, mais ils sont solubles dans un excès d'acide citrique, et dans tous les acides minéraux puissants [1].

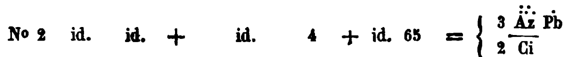
1. Bien que l'acide citrique soit un acide faible comparativement aux acides minéraux, néanmoins d'après les expériences de M. Schloesling, une dissolution d'azotate de plomb mêlée à de l'acide citrique et abandonnée à elle-même pendant longtemps, se décompose, et il se forme une certaine quantité de citrate de plomb.

Désireux de constater le fait, j'ai voulu connaître les limites de la décomposition; à cet effet j'ai entrepris les expériences suivantes :

Le 20 décembre 1850, j'ai placé séparément dans 4 bocaux de même capacité.



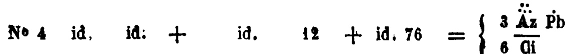
N° 1 $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Az}\dot{Pb}$ 5gr,26 + Acide citrique 2gr + eau 60gr $= \left\{ \frac{3\ \overset{\cdot\cdot\cdot}{Az}\dot{Pb}}{1\ \overline{Ci}} \right.$



N° 2 id. id. + id. 4 + id. 65 $= \left\{ \frac{3\ \overset{\cdot\cdot\cdot}{Az}\dot{Pb}}{2\ \overline{Ci}} \right.$



N° 3 id. id. + id. 6 + id. 70 $= \left\{ \frac{3\ \overset{\cdot\cdot\cdot}{Az}\dot{Pb}}{3\ \overline{Ci}} \right.$



N° 4 id. id. + id. 12 + id. 76 $= \left\{ \frac{3\ \overset{\cdot\cdot\cdot}{Az}\dot{Pb}}{6\ \overline{Ci}} \right.$

Les dissolutions aqueuses des citrates alcalins, s'altèrent à la longue et subissent une espèce de combustion lente. D'après M. Personne, le citrate de chaux se transforme par une véritable fermentation, en acide acétique, butyrique, carbonique et hydrogène, ainsi que le montre l'équation suivante :



$$4\,(C^{12}H^5O^{11}, 3\,HO) + 4\,HO = 3\,(C^4H^4O^4) + 2\,(C^8H^8O^4) + 20\,CO^2 + 8\,H$$

Acide citrique. — Eau. — Ac. acétique. — Ac. butyrique. — A. carbonique. — Hydrogène.

L'acide citrique est employé pour la préparation des limonades [1] et pour la teinture : associé à la magnésie, il constitue un purgatif qui est aujourd'hui très-estimé. On s'en sert pour enlever les taches de rouille et les taches alcalines sur l'écarlate ; pour préparer une dissolution de fer avec laquelle les relieurs donnent à la surface de la peau qu'ils emploient une apparence marbrée.

Nous avons déjà eu l'occasion de remarquer que bien souvent, lorsqu'on exagère une action oxydante sur une matière organique, on obtient de l'*acide oxalique*. Les sources de cet acide doivent donc être nombreuses. Néanmoins, pour le préparer, on se sert presque toujours d'amidon ou de sucre ordinaire, parce que l'on a observé que les matières organiques neutres, où l'oxygène et

Ces bocaux étaient également bouchés avec des bouchons de liége.

Les nos 1 et 4 ont commencé à cristalliser après 24 heures.

Le no 3 a commencé à cristalliser le 12 janvier 1851.

Le no 2 a commencé à donner des rudiments de cristaux laiteux le 15 mars 1851. Ces cristaux étaient microscopiques, avaient l'aspect d'une poussière soyeuse, et ne ressemblaient en rien aux cristaux des trois autres flacons. Comme le no 2 présente une anomalie, on n'en tient pas compte.

Le 22 décembre 1851 on a pesé les cristaux déposés, et dont la formation était suspendue depuis très-longtemps.

On a trouvé :

Pour le no 1	citrate de plomb	1 gr,	109
Pour le no 3	id.	1	858
Pour le no 4	id.	2	470

L'oxyde de plomb de l'azotate étant = 3 gr, 544 on a trouvé que celui des citrates est :

Pour le no 1	0 gr, 742	$= \frac{1}{5}$	environ.
Pour le no 3	1 244	$= \frac{1}{3}$	
Pour le no 4	1 654	$= \frac{1}{2}$	

1. On prépare la limonade sèche si utile aux voyageurs, en aromatisant avec quelques gouttes d'essence de citron, un mélange formé de 500 grammes de sucre et 16 grammes d'acide citrique. Le suc de citron remplace souvent l'acide citrique. Pour le conserver à bord des bâtiments, on y ajoute 10 pour o/o d'eau-de-vie, qui précipite le mucilage, et rend le suc incorruptible.

l'hydrogène se trouvent dans les proportions nécessaires pour former de l'eau, en fournissent davantage.

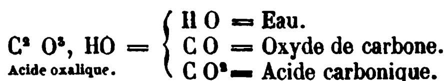
Si l'on traite donc 1 partie d'amidon par 8 parties d'acide azotique ($d = 1,42$), étendu de 10 parties d'eau, on obtient, après une ébullition prolongée, une liqueur qui, étant concentrée par l'évaporation, produit de beaux cristaux d'acide oxalique, qu'on purifie par des cristallisations réitérées.

Dans la Forêt-Noire, l'acide oxalique est extrait de certains *rumex*, et en Suisse il est tiré du *rumex acetosa* (grande oseille). On clarifie le suc de ces plantes en y délayant de l'argile, en le décantant et en l'évaporant jusqu'à cristallisation. On obtient ainsi un mélange de bioxalate et de quadroxalate de potasse, que le commerce désigne sous le nom générique de *sel d'oseille*. La dissolution de ces deux sels, traitée par l'acétate d'oxyde de plomb, donne un dépôt d'oxalate de cette base ; en décomposant ce dernier produit par une quantité convenable d'acide sulfurique, on aura du sulfate de plomb et de l'acide oxalique en dissolution.

L'acide oxalique cristallise en prismes quadrilatères obliques, terminés par des surfaces unies ou par des sommets dièdres. Il est soluble dans l'alcool, dans 8 parties d'eau froide, et dans son propre poids d'eau bouillante. Sa formule est ($C^2O^3, HO + 2aq$), formule qui, à la rigueur, devrait être doublée, car l'acide oxalique est sans contredit un acide biatomique.

Chauffé à + 100°, l'acide oxalique perd 28 p. °/₀ d'eau et devient anhydre ; vers + 180°, il se sublime en partie, et en partie il se décompose : parmi les produits de sa décomposition, on trouve de l'acide carbonique, de l'acide formique et de l'oxyde de carbone.

Lorsque l'acide oxalique est soumis à certaines actions particulières, il se dédouble en volumes égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. Tel est le résultat très-net que l'on obtient, par exemple, quand on le fait bouillir avec de l'acide sulfurique.



Soumis à des actions oxydantes, il se transforme en acide carbonique. Si l'on verse une dissolution bouillante d'acide oxalique sur du bioxyde de manganèse, il se manifeste un fort dégagement d'acide carbonique, et en même temps il se forme de l'oxalate de protoxyde de manganèse.

Voici les caractères qui garantissent la pureté de l'acide oxa-

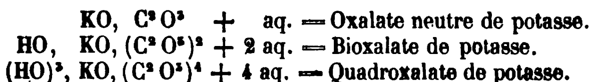
lique. Il ne doit pas attaquer le papier qui l'enveloppe ; ce qui prouve qu'il ne contient pas d'acide azotique. Exposé à l'air, il ne doit pas devenir humide : le précipité qu'il forme dans l'eau de barite doit se dissoudre entièrement dans l'acide azotique, signe certain qu'il ne contient pas d'acide sulfurique : sa dissolution ne doit pas être colorée par l'hydrogène sulfuré, indice qu'il ne contient pas de plomb : enfin, par la chaleur, il doit se volatiliser entièrement sans laisser de résidu.

Ainsi que l'acide citrique, l'acide oxalique est employé en teinture comme *rongeant*. On s'en sert aussi pour récurer les ustensiles en cuivre, et pour effacer sur le linge les taches de rouille et d'encre. Ces dernières applications reposent sur la faculté qu'a l'acide oxalique de former des sels solubles avec les oxydes de cuivre et de fer. Les médecins l'administrent sous forme de limonade. Il est vénéneux à la dose de 15 à 20 grammes.

Les oxalates les plus importants sont les *oxalates à base de potasse* et *à base d'ammoniaque*.

Nous avons déjà dit que l'on appelle vulgairement *sel d'oseille* un mélange de bioxalate et de quadroxalate de potasse ; il existe aussi un oxalate neutre de cette même base, de sorte que les quantités d'acide oxalique qui peuvent se combiner avec un équivalent de potasse, sont représentées par les nombres 1, 2, 4. On prépare ces oxalates par des procédés directs, ou bien encore en calcinant la moitié d'un poids donné d'un oxalate supérieur, et en ajoutant le produit de la calcination à l'autre moitié. Il est évident qu'en opérant ainsi on pourra, avec du quadroxalate, préparer le bioxalate, et avec celui-ci préparer l'oxalate neutre.

Voici les formules de ces trois espèces d'oxalates :



$$KO,\ C^2O^3 + \text{aq.} = \text{Oxalate neutre de potasse.}$$
$$HO,\ KO,\ (C^2O^3)^2 + 2\ \text{aq.} = \text{Bioxalate de potasse.}$$
$$(HO)^3,\ KO,\ (C^2O^3)^4 + 4\ \text{aq.} = \text{Quadroxalate de potasse.}$$

Comme le bioxalate est le seul de ces trois sels qui soit employé, je vais vous en décrire les caractères et vous indiquer les moyens d'en reconnaître la pureté.

Le *bioxalate de potasse* cristallise en prismes rhomboïdaux obliques diaphanes ; il a une saveur très-acide et une forte action sur le tournesol ; il est soluble dans 40 parties d'eau froide, dans 6 parties d'eau chaude, et insoluble dans l'alcool.

Les principales impuretés que ce sel peut contenir, sont la crème de tartre, le bisulfate et le quadroxalate de potasse. On y reconnaîtra l'absence de la crème de tartre, en le chauffant jus-

qu'au point de fusion ; il ne doit pas répandre d'odeur empyreumatique, et doit laisser un résidu gris et non noir. Le bisulfalte de potasse se découvre par les réactifs qui servent à reconnaître l'acide sulfurique. On y constate la présence du quadroxalate, si e résidu de la calcination d'une partie du sel, ajouté à une partie égale du même sel, n'en fait pas disparaître complétement l'acidité.

Le bioxalate de potasse est employé en teinture comme *rongeant ;* on s'en sert dans les ménages pour décaper la surface des métaux rouillés et pour enlever les taches de rouille.

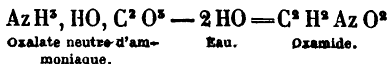
On connaît autant d'oxalates d'ammoniaque que d'oxalates de potasse : les plus intéressants sont l'oxalate neutre et l'oxalate acide.

L'*oxalate neutre d'ammoniaque* a pour formule

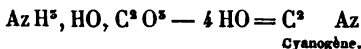


$$Az\,H^3, HO, C^2O^3 + aq.$$

On le prépare en saturant l'acide oxalique par un léger excès d'ammoniaque, et en faisant évaporer la dissolution. Il cristallise en longs prismes à sommets dièdres, incolores, inodores, et d'une saveur piquante ; il sert aux chimistes pour doser la chaux. Lorsqu'on le distille, il se décompose et donne différents produits, parmi lesquels on remarque l'*oxamide* ($C^2H^2AzO^2$) et le *cyanogène* (C^2Az). Si l'on compare leur composition à celle de l'oxalate d'ammoniaque, on verra que le premier des deux produits est l'*amide* du sel ammoniacal, le second le *nitrile*. En effet, si par la pensée on enlève à l'oxalate d'ammoniaque sec les éléments de deux équivalents d'eau, il reste la composition de l'oxamide ; et si on lui en enlève 4, il ne reste plus que les éléments du cyanogène.



$$\underset{\text{Oxalate neutre d'ammoniaque.}}{Az\,H^3, HO, C^2O^3} - \underset{\text{Eau.}}{2\,HO} = \underset{\text{Oxamide.}}{C^2H^2AzO^2}$$



$$Az\,H^3, HO, C^2O^3 - 4\,HO = \underset{\text{Cyanogène.}}{C^2\;Az}$$

Nous avons montré ailleurs (*leçon* XXIVe, pag. 112 et 116) que les amides et les nitriles sont des sels ammoniacaux anhydres, moins les éléments de 2 et 4 molécules d'eau, et qu'en les leur rendant ils reprennent leur état primitif ; or, l'oxamide et le cyanogène, soumis convenablement à l'action de l'eau, reproduisent l'oxalate neutre d'ammoniaque.

L'*oxamide* fut découverte par M. Dumas en 1830, et comme

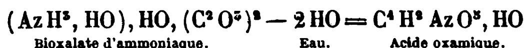
à cette époque on ne connaissait pas encore les *amides*, elle fut considérée par la suite comme le type de ces composés ; plus tard elle est devenue le type des *amides neutres*.

L'oxamide est une poudre blanche, insipide, inodore, neutre, presque insoluble dans l'eau et l'alcool, très-peu soluble dans l'eau bouillante ; bouillie avec une dissolution de potasse, elle dégage de l'ammoniaque et forme de l'oxalate de potasse ; chauffée à + 124° avec de l'eau dans un tube en verre fermé à la lampe, elle se transforme en oxalate d'ammoniaque, et à + 140° elle se décompose en carbonate d'ammoniaque et en oxyde de carbone. Le procédé le plus convenable pour préparer l'oxamide consiste à mêler de l'ammoniaque liquide avec de l'éther oxalique (voir *leçon* XXIVe, pag. 112).

Le *bioxalate d'ammoniaque* n'a aucune importance pratique, mais au point de vue scientifique il mérite d'être mentionné à cause de la manière dont il se comporte sous l'influence de la chaleur. On prépare ce sel en ajoutant à de l'oxalate neutre autant d'acide qu'il en contient déjà. Il cristallise en prismes incolores, dont la formule est $(AzH^3 HO), HO, (C^2O^3)^2 + aq$.

Lorsqu'on distille à + 230° le bioxalate d'ammoniaque, ce sel perd d'abord son eau d'hydratation, dégage ensuite de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque ; si la distillation n'a pas été poussée trop loin, on obtient un résidu composé en grande partie d'oxamide et d'un acide que l'on appelle *acide oxamique*, $C^4H^2AzO^5, HO$.

Entre la composition de cet acide et celle du bioxalate d'ammoniaque, il existe la même relation qu'entre l'oxalate neutre d'ammoniaque et l'oxamide. Effectivement, si par la pensée on enlève au bioxalate d'ammoniaque sec les éléments de deux molécules d'eau, il reste de l'acide oxamique.



$$\underset{\text{Bioxalate d'ammoniaque.}}{(AzH^3, HO), HO, (C^2O^3)^2} - \underset{\text{Eau.}}{2\,HO} = \underset{\text{Acide oxamique.}}{C^4H^2AzO^5, HO}$$

Or, l'expérience prouve que par l'action prolongée de l'eau, l'acide oxamique reproduit le sel qui lui a donné naissance ; par conséquent, l'acide oxamique est un *amide acide*, puisqu'il est à l'oxalate acide, d'où il dérive, ce que l'oxamide est à l'oxalate neutre. De même que l'oxamide est le type des amides neutres, l'acide oxamique doit être considéré comme le type des amides acides.

La découverte de l'acide oxamique est due à **M. Balard**.

Voilà, Messieurs, ce que je m'étais proposé de vous faire con-

naître relativement aux acides naturels des végétaux. Je n'ai attiré votre attention que sur les plus importants; il m'aurait fallu trop de temps pour vous parler de tous les acides organiques connus. D'ailleurs, l'aridité du travail n'aurait pas été compensée par les avantages que vous en auriez tirés.

XXXI° LEÇON.

ALCALOÏDES. — BASES ORGANIQUES.

SOMMAIRE. — Analogie entre l'ammoniaque et les *alcaloïdes*. — État naturel de ces derniers corps, et leurs propriétés générales. — *Quinine*. — Sa préparation, et ses propriétés. — *Sulfate de quinine*. — Moyens de découvrir les fraudes dont il est quelquefois l'objet. — *Cinchonine et son sulfate*. — *Morphine*, sa préparation et ses propriétés. — *Sulfate, acétate*, et *hydrochlorate de morphine*. — *Codéine*. — *Strichnine*. — *Brucine*. — *Nicotine*. — Idées générales sur la fabrication du *tabac*. — *Alcaloïdes artificiels*. — Trois principaux procédés de préparation. — Procédé de M. Zinin. — *Aniline*. — Procédé de M. Wurtz. — *Éthylamine*. — Procédé de M. Hoffman. — Hypothèse sur la constitution chimique de la plus grande partie des alcaloïdes artificiels. — *Alcaloïdes amidés, imidés, nitrilés*. — Véritables *bases organiques* découvertes par M. Hoffman. — *Oxyde de tétréthylammonium*. — Propriétés de cet oxyde comparables à celles de la potasse. — Théorie de l'ammonium appliquée à l'interprétation de la nature du tétréthylammonium. — Les *urées*, et certaines substances tirées des matières protéiques sont des alcaloïdes. — Résumé.

Messieurs,

En 1803, M. Derosne signala dans l'*opium* une substance cristalline à laquelle il reconnut un caractère alcalin. Quatorze ans plus tard, M. Serturner montra que cette substance est une base, en ce sens qu'elle sature les acides. Depuis cette époque, on a retiré des plantes une multitude d'autres matières semblables, que l'on a désignées sous le nom générique d'*alcaloïdes*. Ces substances sont toutes azotées et représentent le plus souvent le principe actif de la plante dont elles proviennent; elles sont presque toutes fixes et solides; celles qui sont volatiles ne contiennent pas d'oxygène et sont liquides.

Tous les *alcaloïdes* ont une grande *ressemblance chimique* avec l'ammoniaque; ils se combinent directement avec les acides sans qu'il y ait élimination d'eau. Les sels alcaloïdiques obéissent aux mêmes lois que les sels ammoniacaux, et leurs bases ne peu-

vent être réellement considérées comme telles que lorsqu'elles sont associées aux éléments de l'eau ; enfin, ils sont décomposés par le chlorure de platine et donnent lieu à un précipité formé par un double chlorure, comparable en tout point à celui auquel donne naissance un sel ammoniacal ordinaire. Ces trois caractères suffisent, pour le moment, à rapprocher l'ammoniaque des alcaloïdes ; plus tard, nous trouverons d'autres faits qui justifieront encore ce rapprochement.

Depuis quelques années, on est parvenu à produire artificiellement des corps doués de toutes les propriétés fondamentales des alcaloïdes ; c'est même à l'étude de ces produits artificiels qu'on doit quelque notion sur la nature des substances organiques douées de propriétés basiques.

Pour plus de clarté, nous parlerons d'abord des alcaloïdes naturels les plus utiles ; nous passerons ensuite aux alcaloïdes artificiels, et nous finirons par faire connaître les hypothèses que l'on a émises sur leur constitution.

Les alcaloïdes naturels [1] se trouvent toujours, dans l'économie végétale, à l'état de sels ; ils sont pour la plupart insolubles dans l'eau, et plusieurs même sont volatils. Le procédé de leur préparation doit donc ressembler à celui que l'on emploie ordinairement pour séparer une base d'un sel quelconque. Ceux qui sont insolubles sont amenés à l'état de chlorure ou de sulfate, puis ils sont mis en liberté par un alcali ; on isole ceux qui sont volatils en distillant le liquide qui les renferme, après l'avoir mêlé avec de la potasse ou de la chaux. Leur solubilité dans l'alcool donne le moyen de les purifier.

Nous allons trouver une application de ces règles générales dans la préparation de la *quinine*.

On trouve dans le commerce trois espèces principales de quin-

1. Voici la liste des principaux alcaloïdes naturels.

Noms.	Composition.	Source.
Quinine................	$C^{38}H^{22}Az^{2}O^{4} + 6\ aq$.....	Quinquina jaune.
Cinchonine.............	$C^{38}H^{22}Az^{2}O^{2}$.............	Quinquina gris.
Morphine...............	$C^{34}H^{19}Az\ O^{6} + 2\ aq$.....	Opium.
Codéine................	$C^{36}H^{21}Az\ O^{6}$.............	id.
Narcotine..............	$C^{46}H^{25}Az\ O^{7}$.............	id.
Strychnine.............	$C^{44}H^{24}Az^{2}O^{4}$.............	Noix vomique.
Brucine................	$C^{46}H^{26}Az^{2}O^{8} + 8\ aq$.....	id.
Caféine ou théine........	$C^{16}H^{10}Az^{4}O^{4} + 2\ aq$.....	Thé et café.
Théobromine............	$C^{14}H^{8}\ Az^{4}O^{4}$.............	Fèves de cacao.
Pipérine...............	$C^{34}H^{19}Az\ O^{6}$.............	Poivre.
Nicotine...............	$C^{20}H^{14}Az^{2}$...............	Tabac.
Conine, ou conicine......	$C^{16}H^{15}Az$...............	Ciguë.

quinas : le jaune, le gris, le rouge. Tous contiennent plusieurs alcaloïdes, dont les principaux sont la *quinine* et la *cinchonine*. Le quinquina jaune est le plus riche en quinine ; le gris, en cinchonine, et le rouge contient les deux bases en proportions égales.

Pour extraire la quinine, on réduit en poudre l'écorce de quinquina jaune, on la fait bouillir avec 8 fois son poids d'eau aiguisée avec de l'acide chlorhydrique, et on renouvelle les décoctions jusqu'à ce que l'écorce soit complétement épuisée ; on verse dans les liqueurs réunies du lait de chaux jusqu'à ce qu'il se manifeste une légère réaction alcaline : il se forme un dépôt qu'on dessèche après l'avoir exprimé sous une presse, et que l'on traite ensuite par l'alcool bouillant ; on distille les trois quarts de l'alcool et on ajoute de l'acide sulfurique au résidu jusqu'à réaction légèrement acide ; on décolore la liqueur par le noir animal et on la fait cristalliser : on obtient ainsi le sulfate de quinine, qui, décomposé par l'ammoniaque, abandonne la quinine sous forme d'une poudre blanche ; cette poudre, reprise par l'alcool et lentement évaporée, reparaît sous forme de petits cristaux prismatiques.

La quinine a une saveur très-amère ; elle se dissout dans 400 parties d'eau froide et dans 250 parties d'eau bouillante ; elle est beaucoup plus soluble dans l'alcool et l'éther ; sa dissolution alcoolique dévie à gauche le plan de polarisation des rayons lumineux, propriété qui s'affaiblit à mesure que la température s'élève.

La quinine, saturée par un acide étendu d'eau et traitée successivement par le chlore et l'ammoniaque, se colore en bleu légèrement verdâtre ; cette réaction est caractéristique et distinctive. La composition de la quinine cristallisée est représentée par la formule $C^{38} H^{22} Az^{2} O^{4} + 6$ aq. Cet alcaloïde devient anhydre lorsqu'on l'expose à la température de $+ 120°$; si on le distille avec un excès de potasse, il se transforme en un nouvel alcaloïde, la *quinoléine* ($C^{36} H^{14} Az^{2}$), dont les propriétés sont les mêmes que celles du *leukole*, qu'on retire de l'huile du goudron de la houille. La quinine subit la même transformation, si on la renferme avec de l'eau dans un tube en verre, et si on expose le tube à $+ 250°$. Dans ce cas on voit que l'eau joue le rôle d'une base puissante. Enfin, soumise à l'action du chlore, la quinine s'assimile de cet élément et abandonne une quantité équivalente d'hydrogène sans perdre sa nature alcaloïdique.

En se combinant avec les acides, la quinine forme des sels cristallisables, dont le plus important est le sulfate, qu'on emploie pour combattre les maladies périodiques. Nous avons déjà dit de quelle manière on prépare ce sel ; nous ajouterons qu'il faut

prendre garde de ne pas ajouter un excès d'acide sulfurique, car il se formerait un sulfate acide dont l'action thérapeutique est moindre que celle du sulfate neutre.

Le *sulfate de quinine* ordinaire a la forme d'aiguilles blanches, soyeuses et flexibles, ou bien de lamelles déliées et très-légères; il a une saveur très-amère; il exige pour se dissoudre 700 parties d'eau froide et 30 parties seulement d'eau bouillante; si l'eau était acidulée par de l'acide sulfurique, sa solubilité deviendrait beaucoup plus grande. Les dissolutions de sulfate de quinine exercent leur pouvoir rotatoire dans le même sens que l'alcaloïde libre, c'est-à-dire à gauche.

Le sulfate de quinine cristallisé et neutre a pour formule $C^{38} H^{22} Az^2 O^4, HO, SO^3 + 7 aq.$[1] Il devient anhydre par la chaleur et s'effleurit à l'air; il fond facilement et répand une lueur phosphorescente lorsque, après l'avoir fondu, on le frotte dans l'obscurité; sa dissolution aqueuse n'est pas précipitée par le bicarbonate de soude, ou du moins le précipité qui s'y forme tout d'abord se redissout aussitôt; elle est rendue trouble par les acides oxalique, tartrique, gallique, pourvu que l'on agite le mélange pendant quelque temps : cette réaction est due à la faible solubilité de l'oxalate, du gallate et du tartrate de quinine.

On fraude souvent le sulfate de quinine avec du sulfate de chaux, de la salicine, du sucre, des acides gras, de l'amidon. En brûlant sur une lame de platine un peu de sel fraudé, on reconnaîtra, s'il laisse un résidu, qu'il a été mêlé à des substances fixes. Pour y découvrir la salicine, on dissout le sulfate dans 6 fois son poids d'acide sulfurique concentré et l'on ajoute à la dissolution 12 parties d'eau, qui déterminent la précipitation de la salicine. Lorsque le sulfate de quinine, jeté sur les charbons ardents, répand une odeur de caramel, c'est une preuve qu'il est fraudé avec du sucre. Lorsqu'il n'est pas entièrement soluble dans l'eau acidulée, on saura, à l'inspection du résidu, s'il a été mêlé avec des acides gras ou de l'amidon.

La fabrication du sulfate de quinine est devenue pour la France une industrie assez importante; elle en expédie jusqu'en Amérique, d'où elle tire pourtant l'écorce de quinquina.

Dans les eaux mères du sulfate de quinine, on trouve le *sulfate de cinchonine*. On pourrait donc préparer ces deux alcaloïdes

1. Le sulfate acide a pour formule $(C^{38} H^{22} Az^2 O^4, HO), HO, 2 SO^3 + 7 aq.$ Ce sel est considéré comme neutre par les chimistes, qui attribuent à la quinine une molécule de moitié moindre que celle que nous avons adoptée; et le sulfate que nous appelons neutre, ces mêmes chimistes l'appellent basique. Il suffit de connaître la cause de ces divergences, pour éviter les malentendus.

tout à la fois ; mais lorsqu'on veut des quantités assez fortes de cinchonine, on traite le quinquina gris au lieu du quinquina jaune. Cependant, comme la première de ces deux espèces renferme un peu de quinine, on obtiendrait toujours un mélange des deux alcaloïdes, si l'on n'avait dans l'éther, qui ne dissout que la cinchonine, un moyen facile de séparation.

La *cinchonine* cristallise en gros prismes quadrilatères qui réfractent fortement la lumière ; elle est presque insipide, peu soluble dans l'eau bouillante ; elle se volatilise par la chaleur sans se décomposer, cristallise facilement dans l'alcool, et ses dissolutions dévient à droite le plan de polarisation. Ces caractères suffisent pour la distinguer de la quinine ; d'ailleurs, son action spéciale sur la lumière polarisée pourrait servir non-seulement pour y reconnaître la présence de ce dernier alcaloïde, mais pour en déterminer la quantité.

La composition de la cinchonine ne diffère de celle de la quinine anhydre que par deux molécules d'oxygène de moins ; sa formule est donc $C^{38} H^{22} Az^2 O^2$; distillée avec de la potasse, elle se transforme en quinoléine ; salifiée par l'acide chlorhydrique et soumise à l'action du chlore, elle s'assimile deux molécules de cet élément et perd autant de molécules hydrogène. En effet, on peut isoler par l'ammoniaque la *cinchonine bichlorée :*



$$C^{38} H^{20} Cl^2 Az^2 O^2,$$

et, par un procédé analogue, on peut préparer la *cinchonine bibromée :* $C^{38} H^{20} Br^2 Az^2 O^2$.

Les sels de cinchonine cristallisent facilement et sont plus solubles que ceux de quinine. Les propriétés antipériodiques du sulfate sont très-peu prononcées.

Les quinquinas fournissent encore d'autres alcaloïdes de moindre importance : tels sont la *quinoïdine* $= C^{36} H^{22} Az^2 O^2$ et la *cinchovatine* $= C^{20} H^{12} Az O^3$. [1]

1. Depuis que le prix des bons quinquinas s'est considérablement élevé, on importe des variétés de cette écorce, qui sont très-riches en *quinoïdine* et en *cinchonine ;* d'où il résulte que le sulfate de quinine se trouve sophistiqué à l'insu des fabricants eux-mêmes.

M. Zimmer, en s'appuyant sur la manière dont ces deux alcaloïdes se comportent avec l'éther, a recommandé le procédé suivant pour en découvrir la présence dans le sulfate de quinine : on met 50 centigrammes de ce sel dans un tube d'essai, auquel est adapté un bouchon en liége ; on ajoute 10 gouttes d'acide sulfurique étendu de 5 fois son volume d'eau, et 50 gouttes d'eau ; on expose le tout à une chaleur douce pour accélérer la solution. Lorsque celle-ci est refroidie, on y ajoute 64 gouttes d'éther sulfurique ordinaire, et 20 gouttes d'ammoniaque, puis on secoue le tout pendant qu'on bouche le tube avec le pouce. Le tube étant alors soigneusement fermé,

La famille des *papavéracés* est très-riche en bases organiques. Le jus du *pavot blanc* en renferme huit [1], parmi lesquels il en est deux, la *morphine* et la *codéine*, qui sont employés comme médicaments. Nous ne parlerons que de ces deux derniers.

On a proposé plusieurs procédés pour préparer la *morphine*. Voici le plus usité : on épuise l'opium avec de l'eau tiède ; la liqueur est évaporée jusqu'à consistance de sirop, puis on y ajoute une dissolution concentrée de chlorure de calcium, qui détermine la séparation du *méconate de chaux* et d'une matière colorante : le liquide, étant concentré de nouveau, laisse encore déposer du méconate de chaux et plus tard des cristaux de *chlorhydrate de morphine et de codéine*, qu'on purifie par des cristallisations répétées et par du charbon animal : leur dissolution, traitée par l'ammoniaque, ne laisse déposer que la *morphine*, qu'on purifie en la faisant cristalliser dans l'alcool.

La *morphine* est en prismes rectangulaires terminés par un biseau ; quelquefois elle est en octaèdres ; ses cristaux sont toujours transparents ; l'eau froide en dissout à peine un millième, l'eau bouillante un centième, l'alcool chaud un vingtième, l'éther des traces ; ses dissolutions ont une saveur amère, une réaction alcaline ; elle dévie à gauche le plan de polarisation. La morphine fond en un liquide jaune qui devient blanc et cristallin en se refroidissant ; jusqu'à $+ 300°$, elle n'éprouve aucune altération ; à une température plus élevée, elle se décompose, répand une odeur de résine, brûle avec une flamme vive et rouge.

La formule de la morphine est $C^{34} H^{19} Az O^{6} + 2 aq$; cet alcaloïde se déshydrate par la chaleur et ses cristaux deviennent opaques ; les alcalis le dissolvent sans l'altérer : l'acide azotique le colore en rouge orangé, qui passe ensuite au jaune ; ses dissolutions, mises en contact avec l'acide iodique, donnent lieu à une coloration d'un rouge brun et dégagent l'odeur caractéristique de l'iode ; mises en contact avec le perchlorure de fer, elles devien-

on le secoue de temps en temps de manière à ce que les globules d'air puissent plus promptement pénétrer la couche d'éther.

Si la dissolution est complète, et si aucune cristallisation n'apparaît sur l'éther, le sel essayé est pur : si après la dissolution, il se forme des cristaux à la surface de l'éther, c'est un signe que le sel contient au plus $\frac{1}{10}$ de quinoïdine : s'il y a un résidu, il se composera de cinchonine, ou bien de cinchonine et de quinoïdine. Ce dernier alcaloïde étant à peine soluble dans l'éther, tandis que la cinchonine y est notablement soluble, on pourra séparer l'un de l'autre par plusieurs traitements éthérés.

1. Voici la liste des alcaloïdes tirés directement de l'opium :

Morphine.	Papavérine.
Codéine	Thébaine.
Narcotine.	Narcéine.
Parphyroxine.	Pseudomorphine.

nent bleues, mais cette couleur s'efface rapidement. De toutes ces réactions, celle qui est produite par l'acide iodique est la plus caractéristique.

Les sels de morphine cristallisent très-nettement; ils sont, en général, peu solubles dans l'éther, très-solubles dans l'alcool et l'eau, et ils présentent les mêmes réactions que la morphine; leurs dissolutions aqueuses ne sont décomposées par le bicarbonate de soude, ni précipitées par la noix de galle, que lorsqu'elles sont très-concentrées.

Quand on fait agir à petite dose les sels morphiques, ou la morphine elle-même, sur l'économie animale, on en obtient des effets narcotiques ; à haute dose, leur action est mortelle ; cependant les lapins paraissent résister beaucoup plus que l'homme à l'action délétère de ces substances[1].

Les sels de morphine les plus employés sont l'*hydrochlorate*, le *sulfate* et l'*acétate*. Le premier de ces trois sels cristallise en houppes soyeuses, se dissout dans 20 parties d'eau froide, et a pour formule $C^{34} H^{19} Az O^6, HCl + 6 aq$. La composition du sulfate de morphine cristallisé est représentée par :



$$C^{34} H^{19} Az O^6, HO, SO^3 + 6 aq ;$$

celle de l'acétate n'est pas bien fixée, parce que d'abord ce sel cristallise difficilement, et parce que, après avoir cristallisé, il perd spontanément une partie de son acide. D'après cela, on s'explique pourquoi les médecins éclairés en ont abandonné l'usage.

Nous avons dit que, lorsqu'on verse de l'ammoniaque sur la dissolution des deux chlorhydrates de *morphine* et de *codéine*, le dernier sel reste en dissolution : on l'isole en évaporant la liqueur qui le contient; si on le traite ensuite par de la potasse, la *codéine* devient libre sous forme d'une masse gluante, qui ne tarde pas à cristalliser; dissoute dans l'éther et abandonnée à une évaporation spontanée, elle se dépose en gros octaèdres à base rectangle, avec une troncature très-développée parallèle à la base.

La codéine se dissout dans 80 parties d'eau froide, dans 20 parties d'eau bouillante, et en bien plus grande proportion dans l'éther ; elle est très-amère et a une réaction fort alcaline ; elle

1. Il paraîtrait d'après les expériences de M. Bernard que les lapins ne sont pas empoisonnés lorsque les matières morphiques sont introduites dans leur estomac, parce que dans ce cas elles sont promptement éliminées par la sécrétion urinaire; mais quand ces matières ont pénétré dans le sang, alors leurs effets sont relativement les mêmes que chez l'homme.

fond à + 150° et se décompose à une température beaucoup plus élevée; cristallisée dans l'éther, elle a pour formule $C^{36}H^{21}AzO^{6}$; cristallisée dans l'eau, sa composition devient $C^{36}H^{21}AzO^{6} + 2aq$.

La *codéine* n'est pas rougie par l'acide azotique; ses dissolutions ne sont pas bleuies par les persels de fer, mais elles sont précipitées par l'infusion de noix de galle. Cet alcaloïde a été essayé en médecine comme calmant dans certaines maladies nerveuses.

Les sels de codéine sont presque tous cristallisables, mais jusqu'à présent très-peu connus.

La famille des *strychnées* n'apporte pas un riche contingent d'alcaloïdes. Jusqu'à présent, on n'en connaît que trois : la *curarine*, la *strychnine* et la *brucine*. Les deux derniers seuls ont été bien étudiés, et ce seront les seuls qui nous occuperont ici. On les trouve à l'état de lactates, principalement dans la *fève de saint Ignace* (strychnos ignatia), dans le *bois de couleuvre* (strychnos colubrina), et dans la *noix vomique* (strychnos vomica).

C'est ordinairement de la noix vomique que l'on extrait la strychnine et la brucine, parce qu'elles s'y trouvent dans les mêmes proportions, tandis que la fève de saint Ignace contient plus de strychnine, et le bois de couleuvre plus de brucine.

Pour préparer les deux alcaloïdes à la fois, on fait bouillir de la noix vomique en poudre avec de l'eau acidulée par $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique, on filtre et on précipite la liqueur par de la chaux : le précipité est un mélange de strychnine et de brucine; on le reprend par l'alcool, qui, par l'évaporation, laisse cristalliser le premier de ces deux alcaloïdes et retient l'autre en dissolution.

La strychnine cristallise en octaèdres ou en prismes à quatre pans, terminés par des pyramides à quatre faces; sa saveur est extrêmement amère; elle est très-peu soluble dans l'eau, un peu dans l'alcool et beaucoup dans les huiles volatiles; dissoute à la faveur d'un acide, elle exerce le pouvoir rotatoire vers la gauche; elle est inaltérable à l'air, n'est point fusible et se décompose à + 315°.

La strychnine a pour formule $C^{44}H^{24}Az^{2}O^{4}$. Lorsqu'on la distille avec de la potasse, elle donne de la *quinoleine*; arrosée avec de l'acide sulfurique, puis mêlée avec de l'acide plombique (oxyde puce), elle prend une belle couleur bleue, qui passe rapidement par le violet et le rouge au jaune pur.

De tous les poisons que fournit le règne végétal, la strychnine est le plus redoutable : 5 centigrammes font périr un homme dans un quart d'heure, au milieu de violentes attaques de tétanos. Cet

alcaloïde est un des remèdes les plus employés pour combattre la paralysie ; on s'en sert aussi pour tuer les bêtes fauves.

Les sels de strychnine ont une saveur amère très-intense : leurs dissolutions concentrées sont précipitées par le bicarbonate de soude et par la teinture de noix de galle ; la réaction déterminée par le premier de ces deux réactifs est très-lente à paraître. Arrosés avec de l'acide azotique, ils prennent ordinairement une couleur rouge ; couleur qui n'apparaîtrait pas si la strychnine que les sels renferment était parfaitement pure.

La *brucine* cristallise en prismes droits à base rhombe. Quoique peu soluble dans l'eau, elle l'est plus que la strychnine : l'alcool la dissout très-facilement, l'éther ne la dissout point. Ses dissolutions dévient à gauche le plan de polarisation. Sa formule est $C^{46} H^{26} Az^{2} O^{8} + 8$ aq.

L'acide azotique colore la brucine en rouge sang ; couleur qui vire au violet par le chlorure d'étain : sous l'action prolongée de ce même acide, la brucine donne naissance à de l'éther azoteux. Réaction remarquable : premièrement, parce qu'elle montre que la fermentation n'est pas la source exclusive de l'alcool[1] ; secondement, parce qu'elle laisse entrevoir la possibilité d'obtenir de nouveaux alcools, dont l'existence n'a jamais été signalée que par la théorie.

L'action toxique de la brucine est beaucoup moins prompte et moins énergique que celle de la strychnine.

Jusqu'à présent nous n'avons vu que des alcaloïdes naturels solides et presque toujours fixes[2], arrivons maintenant aux alcaloïdes liquides et volatils. On n'en connaît que deux : la *nicotine*, que l'on tire du tabac, et la *conicine* ou *conine*, que l'on tire de la *ciguë*. Nous parlerons seulement de la nicotine, que le crime a rendue célèbre.

Les diverses espèces de tabac (nicotiana) renferment des proportions très-différentes de *nicotine*[3]. Pour en extraire l'alca-

1. Il faut se souvenir que les éthers composés, en s'assimilant les éléments de deux molécules d'eau, se dédoublent en un acide, et en alcool.

2. Parmi les alcaloïdes solides naturels, on ne connaît que la *cinchonine*, et la *théobromine* (tirée des fèves de cacao) qui se volatisent par la chaleur sans se décomposer.

3. Voici la liste des teneurs moyennes constatées au laboratoire de la manufacture de Paris.

Nom des tabacs.	Nicotine pour 100.
Virginie séché à + 100°	6,87
Kentucky ... id	6,09
Maryland ... id	2,29
Lot ... id	7,96

loïde, on fait bouillir dans l'eau les feuilles hachées : le liquide est filtré sur une toile et concentré à consistance sirupeuse ; on traite l'extrait par deux fois son volume d'alcool à 36°, qui dissout le sel de nicotine et détermine la formation d'un dépôt considérable de matières noires. On décante la liqueur alcoolique, on la concentre, puis on la traite par une dissolution de potasse, et on l'agite avec de l'éther. L'alcali met en liberté la nicotine, l'éther la dissout. Pour la purifier, on la fait passer à l'état d'oxalate en versant de l'acide oxalique en poudre dans la dissolution éthérée. L'oxalate de nicotine forme au fond du vase une couche sirupeuse, qu'on lave avec de l'éther ; dès que l'oxalate est pur, on en tire la nicotine par l'emploi successif de la potasse et de l'éther. La dissolution éthérée de nicotine est distillée au bain-marie pour séparer l'éther ; le résidu est transvasé dans une cornue où circule un courant d'hydrogène sec : cette cornue est chauffée, pendant plusieurs heures, dans un bain d'huile, à une chaleur de + 140°, afin d'éliminer toute l'eau ; en élevant ensuite la température à + 180°, la nicotine distille à son tour, et alors elle est à son plus haut degré de pureté.

La nicotine est un liquide oléagineux, transparent, incolore, assez fluide, anhydre, d'une densité égale à 1,024, devenant jaunâtre avec le temps, et tendant à brunir et à s'épaissir par le contact de l'air dont elle absorbe l'oxygène ; son odeur âcre rappelle peu celle du tabac ; sa saveur est très-brûlante ; elle entre en ébullition à + 250° ; sa vapeur (dont la densité est 5,607) est si irritante qu'on respire avec peine dans une pièce où l'on a répandu une goutte de cet alcaloïde. La nicotine est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther : ses dissolutions ont une forte réaction alcaline, dévient vers la gauche le plan de polarisation de la lumière polarisée ; elles le dévient à droite lorsqu'on les mêle avec un peu d'acide chlorhydrique : ce qui veut dire que le ***chlorhydrate de nicotine*** a un pouvoir rotatoire inverse de celui de son alcaloïde.

La formule de la nicotine est $C^{20} H^{14} Az^{2}$. Voilà donc le premier alcaloïde dépourvu d'oxygène : il est à remarquer que presque tous les alcaloïdes liquides et volatils, naturels ou artificiels, sont dans le même cas.

La nicotine se combine directement avec les acides, en déga-

Lot-et-Garonne	id	7,34
Nord	id	6,58
Ille-et-Vilaine	id	6,29
Pas-de-Calais	id	4,94
Alsace	id	3,21

geant de la chaleur. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge vineux à froid, et en couleur lie de vin à chaud : par une ébullition prolongée le mélange noircit et dégage de l'acide sulfureux. Une baguette de verre humectée de nicotine et exposée aux vapeurs de l'acide chlorhydrique, s'entoure d'un nuage blanc, précisément comme ferait l'ammoniaque.

La dissolution aqueuse de nicotine agissant sur plusieurs réactifs à la manière de l'ammoniaque ordinaire, il est bon de connaître par quelles réactions on peut l'en distinguer. Suivant M. Orfila, la nicotine détermine dans la solution de chlorure d'or un précipité jaune rougeâtre très-soluble dans un excès de réactif. Le précipité, déterminé dans les mêmes circonstances par l'ammoniaque, ne se redissout pas : le chlorure de cobalt donne un précipité bleu qui passe au vert et qui n'est pas redissous par un excès de nicotine : on sait qu'en pareil cas l'ammoniaque redissout le précipité et donne une liqueur rouge. La nicotine, versée dans l'eau iodée, donne lieu à un précipité jaune ; l'ammoniaque, au contraire, décolore immédiatement l'eau iodée sans la troubler. L'acide tannique dissous, mis en contact avec la nicotine, donne lieu à un précipité blanc abondant ; mis en contact avec de l'ammoniaque, il fait virer au rouge la liqueur. Si à ces réactions caractéristiques on joint l'action foudroyante que la nicotine exerce sur l'économie animale, il ne sera plus possible de confondre cet alcaloïde avec aucun autre corps.

Les *sels nicotiques* sont en général très-solubles, et cristallisent difficilement.

Les qualités du *tabac préparé* se rattachant à la quantité de nicotine contenue primitivement dans la plante, nous pensons devoir compléter l'étude de cet alcaloïde en disant quelques mots de la fabrication du tabac ordinaire. A cet effet, nous ne saurions mieux faire que d'emprunter à M. Fremy ce qu'il a publié sur cette matière, puisque ce chimiste a été pendant plusieurs années attaché, en qualité de professeur, à la manufacture des tabacs de Paris.

Le tabac étant consommé sous différentes formes, et chaque forme exigeant une préparation spéciale, il importe de parler particulièrement de chaque préparation. Nous commencerons par l'opération préliminaire, qui doit être faite sur les feuilles.

Les feuilles sont d'abord isolées, triées, assorties et *mouillées*. On exécute la *mouillade* en étalant les feuilles par couches superposées qu'on arrose au fur et à mesure avec de l'eau salée. C'est ainsi qu'on donne aux feuilles qui seront converties en *tabac à priser*, la faculté de fermenter, et à celles qui deviendront du

tabac à fumer, la souplesse nécessaire pour éviter la formation de beaucoup de débris. Ces dernières feuilles subissent en outre l'*écôtage*, opération qui a pour objet d'enlever à chaque feuille la portion de la côte excédant une certaine grosseur.

Pour fabriquer le *tabac à priser*, on choisit de préférence les feuilles provenant des plantes riches en nicotine. Dès qu'elles sont *mouillées*, on les hache et on les met en tas rectangulaires de 4^m de haut sur 4 à 5^m de large, et 6 à 7^m de profondeur. La fermentation ne tarde pas à s'y établir et la température peut s'y élever jusqu'à + 80°.

Les produits de la fermentation sont complexes et n'ont pas encore été suffisamment étudiés ; néanmoins on peut admettre que la décomposition attaque d'abord les matières azotées, ensuite les sels organiques qui donnent naissance à des carbonates, enfin le ligneux. Une partie de la nicotine disparaît soit en se décomposant, soit en se volatilisant à la faveur du carbonate d'ammoniaque.

Au bout de cinq à six mois, la température des masses est en général stationnaire ou décroissante. Alors on les démolit, et on procède au *râpage*.

On exécute l'opération du *râpage* à l'aide de moulins semblables à de grands moulins à café. Au *râpage* succède le *tamisage*, puis la *fermentation en case* qui achève de donner au tabac toutes les qualités requises.

La *fermentation en case* a lieu dans des chambres en chêne, pouvant contenir de 50 à 60,000 kilogrammes de tabac tamisé. Pendant neuf à dix mois la température du centre de la masse ne s'élève jamais au delà de + 50° à + 55°; en attendant le tabac noircit et devient ammoniacal, sans acquérir de parfum. Pour lui donner cette dernière qualité, on le transvase successivement deux à trois fois dans de nouvelles cases, et à deux mois d'intervalle. Il ne reste plus qu'à étendre le tabac dans une grande salle, à l'y laisser quatre à six semaines, puis à le tamiser pour que le travail soit complet.

D'après les observations de M. Schloesing, la fermentation fait perdre au tabac vert les deux tiers de sa nicotine, l'autre tiers passe à l'état d'acétate [1]. C'est à la présence de ce sel que le tabac doit sa force ; il doit son odeur aux sels ammoniacaux. Il est probable que son parfum est indépendant de ces deux causes.

Arrivons à la fabrication des *tabacs à fumer* (scaferlatis). Quand les feuilles ont été triées, mouillées et écôtées, on les hache au moyen de machines particulières. Le tabac haché passe à l'ate-

1. La nicotine est à l'état de malate dans les feuilles de la *nicotiane*.

lier *des fours à torréfaction :* ces fours sont de longues tables horizontales formées par des tuyaux de cuivre juxtaposés, où circule de la vapeur chauffée à + 120°. On étale le tabac sur les tables en le remuant sans cesse pendant vingt minutes : c'est ainsi qu'il prend l'aspect *frisé ;* on l'étale ensuite sur des claies dans un séchoir à l'air libre, pour qu'il sèche à la température de + 22°.

Le *tabac à fumer ordinaire*, appelé vulgairement *caporal*, est préparé avec un mélange de feuilles de divers pays ; les tabacs qu'on appelle *scaferlatis étrangers* sont composés exclusivement de l'une des espèces suivantes : Maryland, Virginie, Varinas, Latakié.

Les feuilles du tabac que l'on emploie à la fabrication des *cigares* sont de deux sortes : les feuilles pour l'*extérieur* (pour robes), les feuilles pour l'*intérieur*. Les premières doivent être aussi grandes que possible et de belle apparence ; on ne cherche dans les dernières qu'une bonne qualité. Celles-ci sont légèrement humectées, puis écôtées ; les autres sont mouillées, écôtées, étalées sur une planchette, et taillées en morceaux ayant une longueur d'environ 25 centimètres.

Après leur confection, les cigares sont étendus sur des claies dans des séchoirs dont la température est maintenue entre + 20° et + 24° ; ils y demeurent huit jours, puis ils sont renfermés dans des caisses où ils restent le plus longtemps possible [1].

Les *rôles ordinaires* sont de véritables cordes en feuilles de tabac préalablement mouillées et écôtées, dont les unes (préparées avec du Nord, du Lot, Lot-et-Garonne) constituent l'intérieur, et les autres (préparées avec du Virginie) forment l'enveloppe ou *robe*.

Les *rôles menu-filés* sont faits avec des feuilles de qualité supérieure. Les produits de cette fabrication, d'une médiocre importance d'ailleurs, sont consommés surtout dans les ports de mer.

D'après les rapprochements statistiques faits par M. Fremy, il semblerait que la consommation du tabac à priser reste stationnaire ; que celle des tabacs à mâcher ou à râper tend à diminuer, et que celle des tabacs à fumer et des cigares augmente considérablement.

Passons aux *alcaloïdes artificiels :*

MM. Dumas et Pelouze obtinrent, en 1833, un alcaloïde organique artificiel en mettant de l'ammoniaque en contact avec de

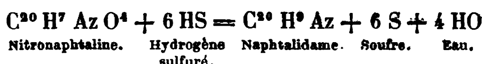
1. Un cigare bien fait doit présenter les caractères suivants : égale résistance quand on le presse des doigts en divers endroits ; aucune déchirure de la robe ; pas de bosses ou autres défauts de forme ; l'enveloppe ne doit pas être trop serrée, car il serait impossible de fumer le cigare quand il est sec.

l'essence de moutarde. Plus tard, ce nouveau produit fut appelé *thiosinamine* ($C^8 H^8 Az^2 S^2$).

M. Liebig, en distillant du sulfocyanhydrate d'ammoniaque, obtint, en 1834, un autre alcaloïde, la *mélamine* ($C^6 H^6 Az^6$). A ces premiers produits de l'art, il vint plus tard et successivement s'en adjoindre un si grand nombre, qu'aujourd'hui ce nombre dépasse celui des alcaloïdes naturels. On est parvenu à leur découverte, tantôt en décomposant par la potasse un acide azoté, ou un alcaloïde naturel, ou des éthers cyaniques (Frizsche, Gerhardt, Wurtz); tantôt en décomposant, par l'hydrosulfate d'ammoniaque, des hydrogène-carbonés nitrés (Zinin); tantôt en faisant agir les différents éthers bromhydriques sur certains alcaloïdes artificiels (Hoffman), etc., etc., etc.

Si l'on voulait examiner une à une toutes ces nouvelles substances et les différents procédés qui ont servi à les obtenir, il y aurait matière pour plusieurs leçons; mais pour ne pas nous éloigner de notre plan, nous ne nous arrêterons qu'aux faits qui, par leur caractère de généralité, marquent dans l'histoire de la science.

En 1843, M. Zinin de Cassan observa qu'en faisant passer de l'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique de *nitronaphtaline*, il se déposait des cristaux de soufre, tandis que le liquide contenait un nouvel alcaloïde, auquel il donna le nom de *naphtalidame*. L'équation suivante explique cette réaction :



$$C^{20} H^7 Az O^4 + 6 HS = C^{20} H^9 Az + 6 S + 4 HO$$

Nitronaphtaline. Hydrogène sulfuré. Naphtalidame. Soufre. Eau.

Il obtint le même résultat, et avec plus de facilité, en dissolvant 1 partie de nitronaphtaline dans 10 parties d'alcool concentré, et en saturant d'ammoniaque la dissolution, qui ensuite fut traitée par de l'hydrogène sulfuré.

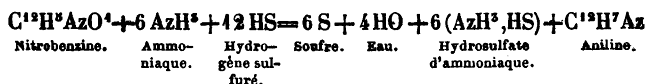
L'observation de M. Zinin est devenue le point de départ pour arriver à la découverte de plusieurs alcaloïdes artificiels [1], dont le procédé de préparation est fondé sur l'action que l'hydrosulfate

1. Les alcaloïdes artificiels le mieux connus, dérivés des hydrogènes carbonés nitrés, sont les suivants :

Aniline............	$C^{12}H^7 Az$
Toluidine...........	$C^{14}H^9 Az$
Xylodine...........	$C^{16}H^{11} Az$
Cumidine...........	$C^{18}H^{13} Az$
Cymidine...........	$C^{20}H^{15} Az$

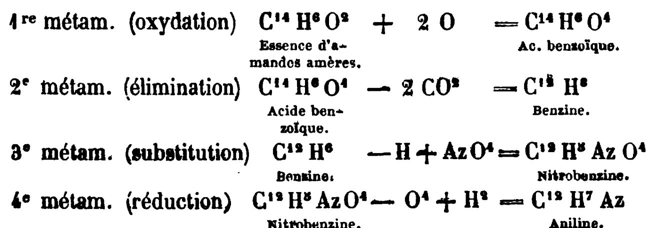
d'ammoniaque exerce sur certains hydrogène-carbonés nitrés. Ce procédé a donc pris un caractère de généralité, et nous allons en voir l'application dans la préparation de l'*aniline*.

En parlant de l'acide benzoïque (voir *leçon* XXVIIIe, pag. 244), nous avons dit que cet acide, chauffé avec de la chaux, produit un hydrogène carboné liquide appelé *benzine* ($C^{12}H^6$). Cette substance, soumise à l'action de l'acide azotique concentré, change une molécule d'hydrogène pour une molécule d'hypoazotide, et devient la *nitrobenzine* ($C^{12}H^5AzO^4$). Si l'on dissout dans l'alcool ce dernier produit, et si l'on fait passer successivement dans la dissolution un courant d'ammoniaque et un courant d'hydrogène sulfuré, il se dépose du soufre, et on trouve dans la liqueur de l'*aniline* ($C^{12}H^7Az$), que l'eau met en liberté sous forme d'huile [1]. Voici comment on peut se rendre compte de sa formation :



$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{C^{12}H^5AzO^4} + \underset{\text{Ammoniaque.}}{6\,AzH^3} + \underset{\text{Hydrogène sulfuré.}}{12\,HS} = \underset{\text{Soufre.}}{6\,S} + \underset{\text{Eau.}}{4\,HO} + \underset{\text{Hydrosulfate d'ammoniaque.}}{6\,(AzH^3,HS)} + \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7Az}$$

L'*aniline* présente un grand intérêt scientifique, premièrement, parce que, suivant M. Gerhardt, elle est tellement semblable à l'ammoniaque, qu'elle donne lieu aux mêmes réactions : ainsi les *amides* et les *sels ammoniacaux* marchent parallèlement aux *anilides* et aux *sels anilidiques*, etc., etc.; secondement, parce qu'en se rendant bien compte de son mode de formation, on reconnaît tout ce qu'on peut attendre des métamorphoses chimiques. En effet, sans sortir du procédé que nous avons suivi, on voit qu'en provoquant quatre métamorphoses différentes et successives, on peut partir de l'*essence d'amandes amères* et arriver à l'*aniline*.



1re métam. (oxydation)	$C^{14}H^6O^2$ Essence d'amandes amères.	$+\ 2\,O$	$=$	$C^{14}H^6O^4$ Ac. benzoïque.
2e métam. (élimination)	$C^{14}H^6O^4$ Acide benzoïque.	$-\ 2\,CO^2$	$=$	$C^{12}H^6$ Benzine.
3e métam. (substitution)	$C^{12}H^6$ Benzine.	$-\ H + AzO^4$	$=$	$C^{12}H^5AzO^4$ Nitrobenzine.
4e métam. (réduction)	$C^{12}H^5AzO^4$ Nitrobenzine.	$-\ O^4 + H^2$	$=$	$C^{12}H^7Az$ Aniline.

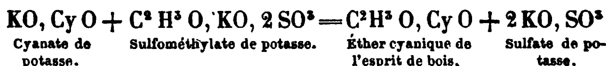
1. On peut préparer l'aniline par plusieurs autres procédés. Celui qui en fournit le plus consiste à chauffer de l'indigo avec un excès de potasse. Nous ne décrivons le procédé de M. Zinin que pour un motif d'opportunité.

Cet exemple ne fait-il pas entrevoir la possibilité d'obtenir artificiellement un grand nombre de produits organiques naturels?

L'*aniline* (*Kyanol*, *Bendizame*) est un liquide incolore ayant une odeur vineuse agréable et une saveur brûlante. Sa densité est 1,028; elle conserve sa fluidité à — 20° et bout à + 182°; elle est peu soluble dans l'eau, et soluble en toute proportion dans l'alcool et l'éther.

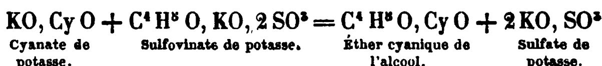
L'aniline a la propriété caractéristique de bleuir les dissolutions des hypochlorites alcalins; elle se combine avec les acides et forme des sels cristallisés, qui jouissent de toutes les propriétés chimiques des sels ammoniacaux : soumise à l'action des corps halogènes et à celle de l'acide azotique, elle échange une partie de son hydrogène pour une quantité équivalente de chlore, de brome, d'iode ou d'hypoazotide : à mesure que la substitution avance dans la molécule, la faculté alcaloïdique de celle-ci diminue. L'aniline se combine directement avec le cyanogène sans perdre aucune de ses propriétés chimiques essentielles : le nouveau composé porte le nom de cyaniline ($C^{14}H^{7}Az^{2}$).

Lorsqu'on distille un mélange de cyanate de potasse et de sulfomethylate, ou de sulfovinate, ou de sulfoamylate de la même base, on obtient l'éther cyanique de l'esprit de bois, ou de l'alcool, ou de l'huile de pommes de terre :



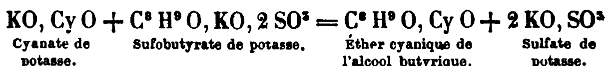
$$KO, CyO + C^{2}H^{3}O, KO, 2SO^{3} = C^{2}H^{3}O, CyO + 2KO, SO^{3}$$

Cyanate de potasse. — Sulfométhylate de potasse. — Éther cyanique de l'esprit de bois. — Sulfate de potasse.



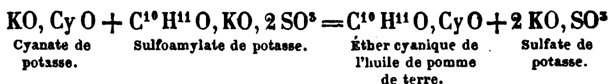
$$KO, CyO + C^{4}H^{5}O, KO, 2SO^{3} = C^{4}H^{5}O, CyO + 2KO, SO^{3}$$

Cyanate de potasse. — Sulfovinate de potasse. — Éther cyanique de l'alcool. — Sulfate de potasse.



$$KO, CyO + C^{8}H^{9}O, KO, 2SO^{3} = C^{8}H^{9}O, CyO + 2KO, SO^{3}$$

Cyanate de potasse. — Sufobutyrate de potasse. — Éther cyanique de l'alcool butyrique. — Sulfate de potasse.

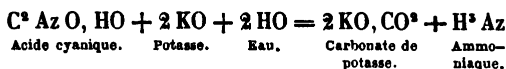


$$KO, CyO + C^{10}H^{11}O, KO, 2SO^{3} = C^{10}H^{11}O, CyO + 2KO, SO^{3}$$

Cyanate de potasse. — Sulfoamylate de potasse. — Éther cyanique de l'huile de pomme de terre. — Sulfate de potasse.

Ces éthers, traités par la potasse, ne se décomposent point comme les éthers ordinaires, mais ils donnent naissance à du carbonate de potasse et à des alcaloïdes volatils : avec le sulfométhylate de potasse, on a la *méthylamine* ($C^{2}H^{5}Az$); avec le sulfovinate, l'*éthylamine* ($C^{4}H^{7}Az$); avec le sulfobutyrate, la *butyramine* ($C^{8}H^{11}Az$); avec le sulfoamylate, l'*amylamine* ($C^{10}H^{13}Az$).

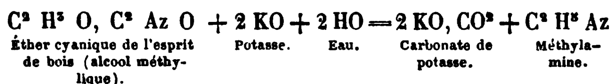
Pour bien comprendre la génération de ces bases, il faut se souvenir de l'instabilité de l'acide cyanique (voir *leçon* VIIIe, p. 262). Vous n'avez pas oublié que lorsqu'on met une dissolution de potasse en contact avec cet acide, il se forme du carbonate de potasse et de l'ammoniaque :



$$C^2AzO, HO + 2KO + 2HO = 2KO, CO^2 + H^3Az$$

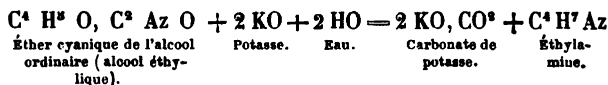
Acide cyanique. — Potasse. — Eau. — Carbonate de potasse. — Ammoniaque.

Le même phénomène se présente lorsque la potasse dissoute agit sur les éthers cyaniques, à cela près que l'ammoniaque se combine avec l'hydrogène carboné (méthylique, éthylique, butyrique, amylique) qui se trouve dans l'éther. Ainsi,



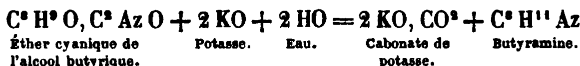
$$C^2H^3O, C^2AzO + 2KO + 2HO = 2KO, CO^2 + C^2H^5Az$$

Éther cyanique de l'esprit de bois (alcool méthylique). — Potasse. — Eau. — Carbonate de potasse. — Méthylamine.



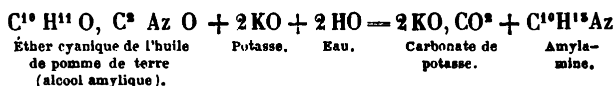
$$C^4H^5O, C^2AzO + 2KO + 2HO = 2KO, CO^2 + C^4H^7Az$$

Éther cyanique de l'alcool ordinaire (alcool éthylique). — Potasse. — Eau. — Carbonate de potasse. — Éthylamiue.



$$C^8H^9O, C^2AzO + 2KO + 2HO = 2KO, CO^2 + C^8H^{11}Az$$

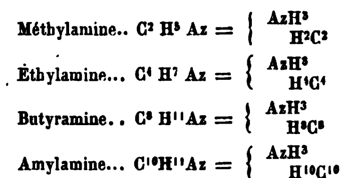
Éther cyanique de l'alcool butyrique. — Potasse. — Eau. — Cabonate de potasse. — Butyramine.



$$C^{10}H^{11}O, C^2AzO + 2KO + 2HO = 2KO, CO^2 + C^{10}H^{13}Az$$

Éther cyanique de l'huile de pomme de terre (alcool amylique). — Potasse. — Eau. — Carbonate de potasse. — Amylamine.

Les formules de ces quatre alcaloïdes représentent de l'ammoniaque, plus l'hydrogène carboné d'un des quatre alcools. En effet,



Méthylamine.. $C^2H^5Az = \left\{ \begin{array}{l} AzH^3 \\ H^2C^2 \end{array} \right.$

Éthylamine... $C^4H^7Az = \left\{ \begin{array}{l} AzH^3 \\ H^4C^4 \end{array} \right.$

Butyramine.. $C^8H^{11}Az = \left\{ \begin{array}{l} AzH^3 \\ H^8C^8 \end{array} \right.$

Amylamine... $C^{10}H^{11}Az = \left\{ \begin{array}{l} AzH^3 \\ H^{10}C^{10} \end{array} \right.$

Ces faits, découverts par M. Wurtz, sont très-importants, parce qu'ils ouvrent une nouvelle voie aux recherches.

Ainsi tout alcool, donnant un *sulfovinate*, donnera aussi un *éther cyanique* et un *alcaloïde* analogue aux *ammoniaques composées* précédentes. Sans doute l'*alcool caprylique*, qui vient d'être découvert par M. Bouis, donnera la *caprylamine ;* de même qu'on aurait directement la *capriamine*, la *propiamine*, etc., si l'on parvenait à découvrir les alcools *caproïque*, *propionique*, etc., etc. [1]

Nous allons décrire, comme exemple, la préparation et les propriétés de l'*éthylamine*, qui, de tous les alcaloïdes représentant des ammoniaques composées, est le plus facile à obtenir et qui se produit fréquemment dans diverses réactions [2].

Pour préparer l'éthylamine, on fait bouillir dans un appareil distillatoire l'éther cyanique ($C^4 H^5 O, Cy O$), ou cyanurique [$(C^4 H^5 O)^3, Cy^3 O^3$] avec un excès de potasse, et on dirige les vapeurs dans un récipient contenant un peu d'eau refroidie. Lorsqu'on juge que l'expérience est terminée, on sature l'eau du récipient avec de l'acide chlorhydrique, puis on la soumet à l'évaporation. On obtient ainsi le *chlorhydrate d'éthylamine* ($C^4 H^7 Az, H Cl$) que l'on purifie en le faisant cristalliser dans l'alcool absolu.

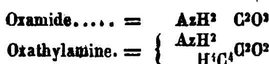
On mêle une partie de chlorhydrate d'éthylamine bien sec avec deux parties de chaux vive, et on introduit le mélange dans un tube fermé par un bout, et assez long pour que la matière n'en remplisse que la moitié; l'autre moitié doit contenir de la potasse caustique concassée. On adapte à cet appareil un tube de dégagement, qui doit communiquer avec un matras entouré d'un mélange refrigérant. En chauffant peu à peu la portion du tube qui renferme le mélange, l'éthylamine devient libre et va se condenser dans le récipient.

1. Suivant M. Hoffman toutes les ammoniaques composées, traitées par des nitrites, donnent naissance à l'éther nitreux de l'alcool auquel correspond l'alcaloïde lui-même. Ainsi avec un nitrite et de l'*éthylamine* on a l'*éther nitreux ordinaire* ($C^4 H^5 O, Az O^3$) ; avec l'*amylamine* on a l'*éther nitreux de l'huile de pomme de terre* ($C^{10} H^{11} O, Az O^3 =$ éther nitreux amylique) etc., etc. Comme il est facile de tirer l'alcool ordinaire, et l'huile de pomme de terre des éthers nitreux, éthylique et amylique, etc., etc., il est permis de croire que l'on pourra obtenir les alcools *caproïque* et *propionique* au moyen de la *capriamine* et de la *propiamine* *. Sous ce point de vue, les ammoniaques composées offrent un très-haut intérêt scientifique.

2. M. Strecker obtient de l'*éthylamine* en traitant l'acide *éthamique* par de la potasse. M. Wurtz en prépare avec l'*urée propionique* et les alcalis : M. Hoffman l'obtient en faisant agir successivement sur l'ammoniaque ordinaire, l'éther bromhydrique et la potasse, etc., etc.

* On avait cru que le liquide qui découle des harengs salés, contenait une quantité considérable de *propiamine*, mais M. Hoffman a constaté, que ce n'est que de la *triméthylamine* ($C^6 H^9 Az$).

L'éthylamine est un liquide incolore, dont l'odeur pénétrante rappelle celle de l'ammoniaque : elle se dissout en toute proportion dans l'eau, a une forte réaction alcaline, désorganise la peau autant que la potasse, bout à + 18° ; sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleuâtre. Sa grande volatilité, son odeur et ses réactions, la rapprochent tellement de l'ammoniaque, que beaucoup de chimistes l'auront vue avant M. Wurtz sans la reconnaître. Effectivement, l'éthylamine répand des fumées lorsqu'on approche d'elle une baguette mouillée d'acide chlorhydrique ; elle dissout les oxydes de zinc et de cuivre, en formant avec ce dernier une liqueur bleue foncée. Les sels éthylamiques ont le même aspect que les sels ammoniacaux, et donnent lieu à des réactions semblables. La dissolution aqueuse d'éthylamine trouble immédiatement l'éther oxalique, et y détermine la formation d'un dépôt que l'on prendrait pour de l'*oxamide*, s'il n'était formé de petits cristaux aiguillés [1]. C'est peut-être la seule réaction caractéristique de l'éthylamine. Ces cristaux aiguillés sont l'*oxathylamide*, dont la composition correspond à celle de l'oxamide :



Cette substance jouit de toutes les propriétés des amides.

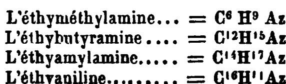
M. Hoffman, en approfondissant l'étude de l'aniline et des alcaloïdes artificiels découverts par M. Wurtz, est parvenu à découvrir à son tour une multitude d'autres alcaloïdes tout aussi intéressants. Les principaux agents dont s'est servi ce chimiste sont les éthers halogéniques.

Lorsqu'on met une ammoniaque composée ou de l'aniline (qui peut être considérée comme telle, ainsi que nous le verrons plus tard) en contact avec de l'éther bromhydrique, il se forme des bromhydrates dont la base renferme tout à la fois les éléments de l'alcaloïde et ceux de la molécule alcoolique de l'éther qui a servi à l'expérience. Par exemple, en opérant sur de l'éthylamine, on obtient le *bromhydrate de diéthylamine* $C^8 H^{11} Az, H Br$. Voici de quelle manière on peut interpréter cette réaction :



1. On sait que l'on prépare l'*oxamide* en versant de l'ammoniaque sur de l'*éther oxalique*. Le dépôt qui se forme est blanc et amorphe (voir *leçon* XXIVe, p. 112).

Ce nouveau sel traité par la potasse met en liberté la ***diéthylamine*** $C^8 H^{11} Az$. Si l'on avait opéré avec de la méthylamine, de la butyramine, de l'amylamine, de l'aniline, etc., etc., on aurait obtenu :


L'éthyméthylamine... = $C^6 H^9 Az$
L'éthybutyramine.... = $C^{12}H^{15}Az$
L'éthyamylamine..... = $C^{14}H^{17}Az$
L'éthyaniline......... = $C^{16}H^{11}Az$

Voilà donc une nouvelle série d'alcaloïdes artificiels; série qui peut devenir très-nombreuse par cela seul qu'elle se rattache à un procédé d'application générale. On aura donc autant de nouveaux alcaloïdes qu'il y a d'ammoniaques composées, et on en aura encore autant qu'il y aura d'*éthers bromhydriques*. Quel que soit le nombre des alcaloïdes qu'on obtiendra au moyen de l'éther bromhydrique ordinaire, on est sûr d'en obtenir un nombre égal avec l'éther bromhydrique de l'esprit de bois, de l'huile des pommes de terre, etc., etc.

En suivant le même procédé et en opérant sur tous les alcaloïdes compris dans cette dernière série, on parvient à obtenir encore une autre série, numériquement égale à la précédente, et dont chaque terme est encore représenté par un nouveau produit. Exemple :

Si l'on chauffe de l'éther bromhydrique avec de la diéthylamine, il se forme un hydrobromate dont la base contient tout à la fois les éléments de l'alcaloïde et les éléments organiques de l'éther employé : en d'autres termes, on a l'hydrobromate de ***triéthylamine*** $C^{12} H^{15} Az, HBr$. En opérant avec un éther bromhydrique d'une autre espèce, celui de l'esprit de bois par exemple, on obtient l'***hydrobromate d'éthydiméthylamine*** $C^6 H^{11} Az, HBr$.

On voit qu'avec une ammoniaque composée et différentes espèces d'éthers hydrobromiques, ou bien avec le même éther, mais avec différentes espèces d'ammoniaques composées, on peut avoir deux grandes séries d'alcaloïdes artificiels.

Nous devons donc à M. Zinin les alcaloïdes provenant de l'action de l'hydrosulfate d'ammoniaque sur les hydrogènes carbonés nitrés : à M. Wurtz, les alcaloïdes provenant de l'action de la potasse sur les éthers cyaniques; à M. Hoffman, les alcaloïdes engendrés par l'action des éthers bromhydriques sur d'autres alcaloïdes d'une constitution plus simple.

Après avoir considéré tous ces nouveaux produits sous un point de vue purement empirique, nous allons montrer comment la théorie a essayé d'interpréter leur constitution.

Depuis longtemps M. Liebig a dit que lorsqu'une molécule d'hydrogène de l'ammoniaque est remplacée par un groupe moléculaire oxygéné, la faculté saturante de l'ammoniaque disparaît : tandis que cette faculté se conserve, au contraire, lorsque la substitution est opérée par un groupe moléculaire non oxygéné.

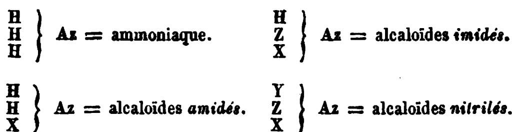
En adoptant la théorie de l'*éthyle* (voir la *leçon* XXIVe, p. 102), en considérant les éthers composés comme des corps qui renferment ce radical ou un tout autre radical homologue, on peut supposer que les ammoniaques composées dont le type a été découvert par M. Wurtz, et que les alcaloïdes artificiels découverts par M. Hoffman, ne sont que de l'ammoniaque qui a échangé successivement 1, 2, 3 molécules de son hydrogène contre 1, 2, 3 molécules hydrocarbonées.

Ainsi l'éthylamine peut être aussi bien de l'ammoniaque plus C^4H^4, que de l'ammoniaque dont une molécule d'hydrogène est remplacée par C^4H^5 (éthyle).

M. Hoffman, en se plaçant à ce point de vue, a pensé que les ammoniaques composées, autant que les autres alcaloïdes qui en dérivent, peuvent être divisés en trois groupes.

1er groupe, renfermant les alcaloïdes *amidés*	$\left.\begin{matrix}H^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}$	Az = éthylamine.
	$\left.\begin{matrix}H^2\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}$	Az = amylamine.
	etc.	etc. etc.
2e groupe, renfermant les alcaloïdes *imidés*	$\left.\begin{matrix}H\\2C^4H^5\end{matrix}\right\}$	Az = diéthylamine.
	$\left.\begin{matrix}H\\C^4H^5\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}$	Az = éthyamylamine.
etc.	etc.	etc.
3e groupe, renfermant les alcaloïdes *nitrilés*	$(C^4H^5)^3$	Az = triéthylamine.
	$\left.\begin{matrix}(C^4H^5)^2\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}$	Az = amydiéthylamine.
	$\left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\}$	Az = méthyamiéthylamine.
etc.	etc.	etc.

Si on donne à ces trois groupes une expression générale, et si on la rattache à la formule de l'ammoniaque, on aura



$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}$ Az = ammoniaque. $\left.\begin{matrix}H\\Z\\X\end{matrix}\right\}$ Az = alcaloïdes *imidés*.

$\left.\begin{matrix}H\\H\\X\end{matrix}\right\}$ Az = alcaloïdes *amidés*. $\left.\begin{matrix}Y\\Z\\X\end{matrix}\right\}$ Az = alcaloïdes *nitrilés*.

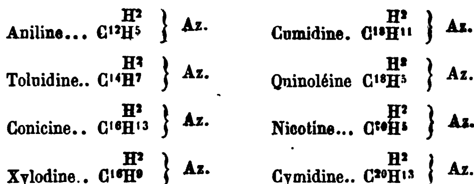
En suivant ces idées, il a été facile aux chimistes de classer plusieurs autres alcaloïdes. Par exemple, l'alcaloïde $C^{14} H^{15} Az$ que M. Cahours obtient en traitant la *pipéridine* par l'éther hydroiodique, appartient au groupe des *nitrilés*



La *pipéridine* $C^{9} H^{11} Az$, que le même chimiste prépare en distillant la *pipérine* sur de la chaux potassée, entre dans le groupe des imidés.



Tous les alcaloïdes artificiels préparés par la méthode de M. Zinin font partie du groupe des *amidés :* ils passeront dans le deuxième et le troisième, si on les soumet à des actions convenablement choisies, ainsi qu'a fait M. Hoffman pour l'aniline. La *nicotine* et la *conicine*, quoique étant des alcaloïdes naturels, peuvent à leur tour être comprises dans cette classification : en effet,



D'après ces vues théoriques, les alcaloïdes artificiels et quelques alcaloïdes naturels ne seraient donc que de l'ammoniaque dont l'hydrogène aurait été partiellement ou complétement remplacé par des hydrogènes carbonés. Mais ces idées sont-elles d'une application générale? Pourra-t-on envisager de la même manière les alcaloïdes oxygénés naturels? Voilà des questions auxquelles la science ne répond pas encore.

La matière organique fournit aux chimistes non-seulement des corps qui fonctionnent à la façon de l'ammoniaque, mais encore des corps dont les propriétés sont les mêmes que celles de la potasse, de la soude, en un mot, des bases proprement dites. Et remarquez bien, Messieurs, que ces bases ne renferment aucun élément métallique à qui on pût attribuer la cause de la basicité. Ainsi il ne s'agit pas de composés comparables au *cacodyle*, au

stibétyle, etc., etc.; mais des molécules exclusivement formées de ces quatre métalloïdes, qui semblent avoir le privilége de constituer les substances que nous désignons par le nom de substances organiques ou organisées.

Lorsque, d'après les indications de M. Hoffman, on mêle de l'éther iodhydrique parfaitement anhydre avec de la *triéthylamine* desséchée sur de l'hydrate de potasse, et qu'on expose pendant une ou deux minutes le tube qui contient le mélange à la température d'un bain d'eau bouillante, une vive réaction se manifeste aussitôt, et le liquide se solidifie après le refroidissement.

La masse solidifiée a l'aspect cristallin, se dissout dans l'eau froide et dans l'alcool; elle est presque insoluble dans l'éther. On la purifie en abandonnant sa dissolution aqueuse à une évaporation spontanée.

Cette nouvelle substance a pour formule $C^{16}\,H^{20}\,Az\,I$. M. Hoffman lui a donné le nom d'*iodure* de *tétréthylammonium :* elle n'est pas attaquée par la potasse, mais, au moyen de l'oxyde d'argent, on peut changer son iode pour de l'oxygène, et obtenir ainsi un produit que toutes ses propriétés chimiques rendent comparable à la potasse.

Pour faire agir l'oxyde d'argent sur l'iodure de tetrethylammonium, on chauffe légèrement une dissolution de ce dernier corps, et on y ajoute peu à peu de l'oxyde récent et encore humide; l'opération est terminée dès qu'il ne se forme plus d'iodure d'argent. En jetant la masse sur un filtre, on obtient un liquide incolore qui, évaporé dans le vide, donne l'*oxyde de tétréthylammonium* $C^{16}\,H^{20}\,Az, O + aq$, sous forme de longues aiguilles filiformes très-déliquescentes et très-avides d'acide carbonique.

La dissolution concentrée de cet oxyde a une réaction alcaline des plus énergiques : elle est très-amère, elle attaque l'épiderme, saponifie les corps gras, et donne un savon qui blanchit très-bien le linge : par l'ébullition, elle décompose les éthers composés, et fait dégager de l'alcool; à froid, elle chasse l'ammoniaque des sels ammoniacaux; elle peut servir comme alcali à la préparation du réactif de Frommherz[1]; enfin elle précipite de leurs dissolutions salines toutes les bases terreuses et métalliques.

A l'énumération de toutes ces propriétés, ne vous semble-t-il pas entendre parler de la potasse !

Par les recherches remarquables de M. Hoffman, la science s'est enrichie non-seulement d'une multitude d'alcaloïdes artificiels pro-

1. Pour découvrir le glucose, le lactose, la sorbine, etc., etc.

prement dits, mais encore d'un grand nombre de bases organiques comparables aux alcalis. Un grand nombre, disons-nous, car en variant l'espèce de l'éther hydriodique et de l'ammoniaque composée, il a obtenu une longue série d'oxydes de composition différente, mais se rattachant toujours au même type.

Quelles sont les idées de M. Hoffman sur la constitution de ces nouvelles bases?

M. Hoffman constate d'abord que l'éther iodhydrique ordinaire C^4H^5I, mis en ébullition avec l'ammoniaque jusqu'à ce que la réaction alcaline de ce dernier corps ait disparu, engendre une matière cristalline qui ne contient pas moins de cinq produits différents :

1° l'hydroiodate d'ammoniaque..... = H^3 Az, HI

2° — d'éthylamine....... = $\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\}$ Az, HI

3° — de diéthylamine.... = $\left\{ \begin{matrix} H \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix} \right\}$ Az, HI

4° — de triéthylamine.... = $(C^4H^5)^3$ Az, HI

5° l'iodure de tétréthylammonium... = $(C^4H^5)^4$ Az, I

Il évoque ensuite la *théorie de l'ammonium* (voir *leçon* XIIe, page 370), et tâche de mettre en évidence la relation étroite qui existe entre les cinq produits. Effectivement, si l'hydroiodate d'ammoniaque est de l'iodure d'ammonium, les hydriodates des ammoniaques amidées, imidées et nitrilées deviennent des iodures, et ce qu'il appelle iodure de tétréthylammonium n'est plus qu'un iodure métallique.

D'après cette théorie, les véritables formules des cinq produits précédents seraient :

Pour le 1er H^4 Az, I = Iodure d'ammonium.

Pour le 2° $\left\{ \begin{matrix} H^3 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\}$ Az, I = Iodure d'éthylammonium.

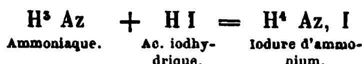
Pour le 3° $\left\{ \begin{matrix} H^2 \\ (C^4H^5)^2 \end{matrix} \right\}$ Az, I = Iodure de diéthylammonium.

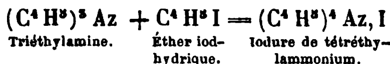
Pour le 4° $\left\{ \begin{matrix} H \\ (C^4H^5)^3 \end{matrix} \right\}$ Az, I = Iodure de triéthylammonium.

Pour le 5° $(C^4H^5)^4$ Az, I = Iodure de tétréthylammonium.

La formation de ce dernier composé aurait lieu en vertu d'une transformation moléculaire analogue à celle que les partisans de la théorie de l'ammonium admettent entre les éléments de l'acide

iodhydrique, et de l'ammoniaque lors de la formation de l'*iodure d'ammonium*.





Le *tétréthylammonium* serait donc un métal organique non encore isolé, et comparable en tout point à l'*ammonium;* à cela près que l'on connaîtrait l'oxyde de ce nouveau métal, tandis que celui de l'ammonium n'est connu qu'à l'état de combinaison. L'*oxyde de tétréthylammonium* ne serait pas une alcaloïde, mais une véritable *base organique :* dénomination qui lui convient par excellence, car il se combine avec les acides suivant les lois communes aux bases proprement dites.

Quoi qu'il en soit de cette théorie, toujours est-il que les produits de l'action des éthers iodhydriques sur la *triéthylamine*, et probablement sur toutes les *ammoniaques composées nitrilées*[1], se comportent comme la potasse et la soude, et doivent être considérées comme de véritables oxydes basiques comparables aux oxydes métalliques.

Bien que le sujet principal de cette leçon soit l'étude des alcaloïdes et des bases de nature végétale, néanmoins cette étude même me conduit à vous parler encore de certains produits qui sont considérés comme de véritables alcaloïdes, et qui proviennent de substances de nature animale.

L'urine renferme de l'*urée :* la gélatine soumise à l'action de l'acide sulfurique donne de la *glycocolle* (sucre de gélatine); les matières protéiques, et principalement le *caseum*, sous l'action de la potasse, produisent de la *leucine :* la chair musculaire abandonne à l'eau une matière qui, selon la manière dont elle est traitée, se transforme en *créatinine* ou en *sarcosine*. Ces cinq produits se combinent avec les acides, et, par plusieurs de leurs

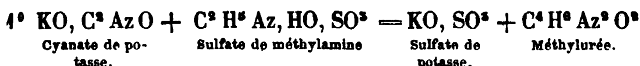
1. Au moyen de l'action convenablement dirigée de différentes espèces d'éther iodhydrique, M. Hoffman est parvenu à produire un oxyde d'ammonium dont les 4 molécules d'hydrogène sont remplacées par 4 hydrogène-carbonés différents.

Hydrogène carboné	de l'esprit de bois...........	$C^2 H^3$	}	Az, O + aq.
—	— de l'alcool ordinaire.........	$C^4 H^5$	}	
—	— de l'huile de pomme de terre..	$C^{10} H^{11}$	}	
—	— de l'acide phénique.........	$C^{12} H^5$	}	

propriétés, ils ressemblent tellement aux alcaloïdes, qu'on ne pourrait les en séparer sans méconnaître des analogies évidentes.

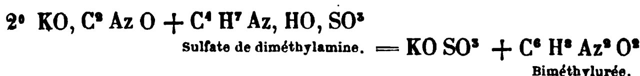
Je ne veux pas vous entretenir de l'histoire particulière de chacun de ces corps ; c'est ailleurs que nous verrons la préparation et les propriétés spéciales des principaux d'entre eux : pour le moment, je ne vous en parlerai que comme un complément des notions que nous avons déjà acquises sur les alcaloïdes en général.

On peut extraire l'urée de l'urine, et on peut la préparer par double décomposition, en versant du sulfate d'ammōniaque dans une dissolution de cyanate de potasse : au lieu du cyanate d'ammoniaque, il se forme de l'urée $C^2 H^4 Az^2 O^2$. A la vérité, cette substance renferme tous les éléments du cyanate ammoniacal $H^3 Az, HO, C^2 Az O$, cependant l'urée n'est point un sel. Elle est considérée aujourd'hui comme le type d'un groupe de corps qui paraît destiné à devenir très-nombreux. En effet, on peut obtenir autant d'*urées* qu'il y a d'ammoniaques composées ; on n'a qu'à transformer ces dernières en sulfates, et à les mêler avec du cyanate de potasse [1]. Exemples :



1° $KO, C^2 Az O + C^2 H^5 Az, HO, SO^3 = KO, SO^3 + C^4 H^6 Az^2 O^2$

Cyanate de potasse. — Sulfate de méthylamine — Sulfate de potasse. — Méthylurée.

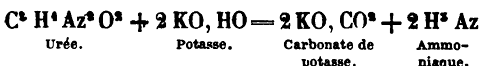


2° $KO, C^2 Az O + C^4 H^7 Az, HO, SO^3 = KO SO^3 + C^6 H^8 Az^2 O^2$

Sulfate de diméthylamine. — Biméthylurée.

Voyons par quels liens ces nouveaux composés se rattachent à l'urée normale.

En chimie, les réactions et les métamorphoses font les rapprochements. Ce qui caractérise l'urée, c'est que, sous l'influence de la potasse, sa molécule se décompose en deux molécules d'acide carbonique et deux molécules d'ammoniaque.



$$C^2 H^4 Az^2 O^2 + 2\,KO, HO = 2\,KO, CO^2 + 2\,H^3 Az$$

Urée. — Potasse. — Carbonate de potasse. — Ammoniaque.

Or, toutes les urées artificielles, soumises à l'action de la potasse, se décomposent précisément comme l'urée normale, à cela près

1. M. Wurtz prépare des urées artificielles, en faisant agir les *ammoniaques composées* sur les *éthers cyaniques*.

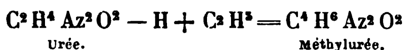
que l'une des deux molécules ammoniacales est une ammoniaque composée. Exemple :



$$C^4H^6Az^2O^2 + 2KO,HO = 2KO,CO^2 + H^3Az + [(C^2H^3)H^2Az]$$

Méthylurée. Potasse. Carbonate de potasse. Ammoniaque. Méthylamine.

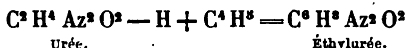
Une fois cette analogie admise, il est aisé de voir, avec M. Wurtz, que les urées artificielles sont à l'urée proprement dite ce que les ammoniaques composées sont à l'ammoniaque ordinaire. En effet, si dans l'urée normale on met à la place d'une molécule d'hydrogène une molécule hydrocarbonée (C^2H^3) de l'esprit de bois, on aura la *méthylurée :*



$$C^2H^4Az^2O^2 - H + C^2H^3 = C^4H^6Az^2O^2$$

Urée. Méthylurée.

Si on fait cette substitution par la molécule hydrocarbonée (C^4H^5) de l'alcool, on aura l'*éthylurée :*



$$C^2H^4Az^2O^2 - H + C^4H^5 = C^6H^8Az^2O^2$$

Urée. Éthylurée.

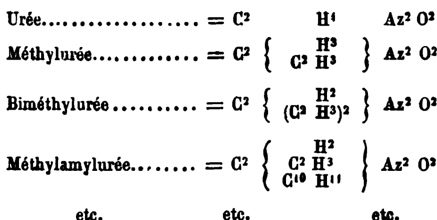
Si au lieu d'une seule molécule d'hydrogène, on en remplace deux, on aura la ***biméthylurée***, la ***biéthylurée***, et si les deux molécules d'hydrogène sont remplacées par deux molécules hydrocarbonées différentes, on aura encore des urées en apparence plus complexes, mais qui, en réalité, rentreront dans la formule générale



$$C^m H^n Az^2 O^2$$

C'est ainsi qu'on pourra obtenir l'***éthyméthylurée***, l'***éthylamylurée***, etc., etc.

Les formules suivantes feront mieux saisir cette théorie.



Urée .... $= C^2 \quad H^4 \quad Az^2O^2$

Méthylurée .... $= C^2 \left\{ \begin{matrix} H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right\} Az^2O^2$

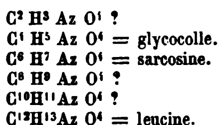
Biméthylurée .... $= C^2 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ (C^2H^3)^2 \end{matrix} \right\} Az^2O^2$

Méthylamylurée .... $= C^2 \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ C^2H^3 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix} \right\} Az^2O^2$

etc. etc. etc.

En somme, les urées artificielles sont de l'urée normale dont une partie de l'hydrogène a été remplacée par un groupe moléculaire hydrocarboné.

Parmi les quatre substances alcaloïdiques que nous avons citées avec l'urée, il en est trois qui semblent appartenir au même groupe : ce sont la *glycocolle* (sucre de gélatine) $C^4 H^5 Az O^4$, la *sarcosine* $C^6 H^7 Az O^4$, et la *leucine* $C^{12} H^{13} Az O^4$: leurs formules ont la même expression générale $C^m H^n Az O^4$, et, chose remarquable, elles dérivent de mêmes matières premières. Au reste, on voit souvent se former une série des corps homologues par l'action d'un seul agent sur la même substance[1]. Si ces trois substances sont liées entre elles par l'homologie, il est presque sûr qu'on découvrira les termes qui leur sont intermédiaires. On aura alors la série suivante :


$C^2 H^3 Az O^4$?
$C^4 H^5 Az O^4$ = glycocolle.
$C^6 H^7 Az O^4$ = sarcosine.
$C^8 H^9 Az O^4$?
$C^{10} H^{11} Az O^4$?
$C^{12} H^{13} Az O^4$ = leucine.

Quant à la *créatinine* $C^8 H^7 Az^3 O^2$, elle figure parmi les alcaloïdes non encore classés, faute de données suffisantes sur leur constitution moléculaire.

En résumé, sauf quelques rares exceptions, on n'a pas encore d'idées théoriques arrêtées sur la constitution des alcaloïdes naturels.

On compare les alcaloïdes artificiels à de l'ammoniaque dont l'hydrogène a été complétement ou partiellement remplacé par une ou plusieurs molécules hydrocarbonées de nature organique.

Les véritables bases organiques sont des molécules oxygénées comparables à la potasse, et par conséquent aux bases métalliques.

Presque tous les autres alcaloïdes sont encore isolés; quelques-uns ont été groupés, mais on ignore encore leur constitution.

Avec l'étude des principes alcaloïdiques et basiques des plantes, nous avons terminé cette partie de la chimie que l'on est convenu d'appeler *végétale*. Il nous reste à voir la partie que l'on

1. C'est ainsi, par exemple, que les matières grasses, soumises à l'action prolongée de l'acide azotique engendrent toute la série des acides homologues volatils ayant pour formule générale $C^n H^n O^4$.

appelle *animale*. Nous ne changerons pas de méthode, et, comme nous avons commencé par étudier les principes immédiats de la graine, et nous avons fini par ceux de la plante adulte, de même nous étudierons d'abord les principes immédiats de l'œuf, et ensuite ceux de l'animal parvenu à son entier développement.

XXXIIe LEÇON.

ŒUF — SANG. — DIGESTION. — RESPIRATION.

SOMMAIRE. — Composition de l'œuf. — Nature de son albumine. Elle parait différer de celle du serum. — *Albumine soluble*, et *albumine insoluble*. — Composition immédiate de l'albumine de l'œuf, ses propriétés et ses applications. — Changements qu'elle éprouve pendant l'incubation. — Composition immédiate du *sang*. — *Fibrine*. — Sa liquéfaction. — Différentes variétés de fibrine. — *Fibrine veineuse, artérielle, musculaire*. — Matière colorante du sang. — *Globuline*. — *Hématosine*. — Constitution des globules sanguins — Procédé pour les isoler. — Propriétés du sang considéré dans son ensemble. — Dosage de ces principes constitutifs. — Usages techniques du sang. — Altérations du sang. — Propriétés toxiques qu'il peut communiquer à certains aliments. — Ses fonctions physiologiques. — *Alimentation*. — *Salive*. — *Ptyaline*. — *Suc gastrique*. — *Pepsine*. — *Bile*. — *Cholestérine*. — *Acide cholique*, et *choléique*. — Acides *cholalique*, *cholaïdique*, *glicocolle*, *taurine*, *dyslisine*. — Procédé de Pettenkofer pour découvrir la bile. — *Suc pancréatique*. — Son action spéciale sur les corps gras. — Sanguification des matières digérées. — Changements du sang sous l'influence de la respiration.

Messieurs,

Nous avons commencé l'étude de la *chimie organique végétale* par l'examen des principes immédiats de la graine. Nous commencerons de même l'étude de la *chimie organique animale* par l'examen des principes immédiats de l'œuf.

Si nous jetons les yeux sur la composition de l'œuf de poule, que nous prendrons pour exemple comme l'espèce d'œuf la plus commune, nous verrons que les principes qui y dominent nous sont déjà connus.

COMPOSITION DE L'ŒUF DE POULE.

Blanc.. 60 = { Eau.
Albumine.
Membranes et traces de matière sucrée.................... { Sucre de raisin.
Sucre de lait. }

	60	Eau	51,486
		Vitelline (variété d'un principe protéique)	15,760
		Margarine et oléine	21,304
		Acides oléique, et margarique	7,226
		Acide phosphoglycérique	1,200
		Cholestérine (matière grasse non saponifiable)	,438
Jaune..	40/100 =	Matière cérébérique	,300
		Matière extractive analogue à l'extrait de viande	,400
		Phosphate et hydrochlorate... de potasse..... de soude...... de chaux...... de magnésie... d'ammoniaque.	1,333
		Matière colorante, acide lactique, et fer	0,553
			100,000

En effet, les proportions des matières protéiques et des corps gras y sont les plus fortes.

En étudiant la graine, nous avons appris à connaître les substances grasses et protéiques; toutefois nous avons réservé l'étude plus approfondie de ces dernières pour l'époque où nous nous occuperions de chimie animale.

L'œuf nous présente donc l'occasion de compléter les notions que nous avons déjà acquises sur l'*albumine :* nous ne tarderons pas à en faire autant pour la *fibrine*, et pour la *caséine*.

Le blanc d'œuf n'est qu'une dissolution aqueuse assez concentrée d'albumine renfermée, comme l'humeur vitrée de l'œil, dans les espaces celluleux formés par une membrane extrêmement mince et facile à déchirer. Les cellules extérieures contiennent une albumine plus liquide que celle qui touche au jaune[1].

1. Dans la séance de l'Académie des Sciences du 17 octobre 1851, MM. Mialhe et Pressat ont présenté un travail par lequel ils prétendent démontrer que l'albumine est insoluble, et que pour pénétrer dans l'économie ou pour en sortir, elle doit subir des transformations qui la rendent soluble. D'après les auteurs, l'insolubilité de l'albumine, loin de constituer une exception aux lois naturelles, est la conséquence de son organisation, et la condition essentielle des fonctions qu'elle est destinée à remplir.

Cet état d'insolubilité doit entraîner une organisation semblable à celle de la fibrine. de la caséine, de l'amidon, du gluten chez les végétaux. Cependant l'état globulaire signalé par plusieurs auteurs ne peut directement être aperçu au microscope ; il est même contestable avec l'eau de barite; toutefois l'albumine n'est pas *endosmotique*.

L'albumine, d'après les auteurs, est à l'état de suspension, et non de dissolution dans le serum et dans le blanc d'œuf; dans cet état, elle est, pour les propriétés physiques et chimiques, semblable aux substances globulaires.

Comme pour devenir assimilable, l'albumine devrait se modifier, il en résulte que l'albumine se trouverait dans l'économie sous trois états bien distincts. 1° L'*albumine normale* physiologique, telle que le blanc d'œuf, et le serum, ne traversant pas les membranes, se coagulant par la chaleur, et par l'acide azotique. 2° L'*albumine amorphe* caséiforme, résultant de la première modification des aliments albumineux sous l'influence des sucs gastrique et intestinaux : dans cet état elle est propre à tra-

L'albumine se présente sous deux états distincts : l'*albumine soluble* et l'*albumine insoluble* ou *coagulée*. On obtient cette dernière en exposant l'albumine soluble à une température qui, suivant le degré de dilution, peut osciller entre + 61° et + 100°. Ce changement d'état n'entraîne avec lui aucun changement de composition ni de propriétés chimiques.

Lorsque l'albumine a été desséchée à une basse température, elle a perdu la faculté de se coaguler par la chaleur [1].

L'albumine liquide présente en général une réaction alcaline; elle dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux.

On a cru pendant longtemps que l'albumine de l'œuf ne diffère aucunement de l'albumine du sang (serum) : mais, d'après les expériences de M. Melsens, il paraît qu'il en est autrement. En effet, lorsqu'on agite du blanc d'œuf filtré plusieurs fois, il se transforme en une membrane organisée qui présente l'aspect des membranes séreuses et du tissu cellulaire. Rien de pareil n'a lieu lorsqu'on fait l'expérience avec du serum.

Nous connaissons déjà la composition de l'albumine (*leçon* XXII[e], pag. 25); mais, en outre des principaux éléments communs à toutes les matières animales, elle renferme encore du phosphore, du soufre, du phosphate et du sulfate de chaux : dans l'albumine de l'œuf, on a constaté du lactose et du glucose; c'est dans l'albumine du sang que l'on a trouvé le plus de soufre.

Lorsqu'on fait bouillir pendant soixante heures au moins, de l'eau tenant en suspension de l'albumine coagulée, celle-ci disparaît peu à peu, parce qu'elle s'oxyde et devient soluble. L'alcool, la créosote et presque tous les acides précipitent en blanc l'albumine; les acides acétique et phosphorique font exception.

L'acide azotique, étant de tous les acides celui qui coagule le plus facilement l'albumine, sert à reconnaître la présence de ce

verser les membranes, mais impropre à être assimilée; elle précipite incomplétement par la chaleur, et l'acide azotique : ce dernier, mis en excès, dissout le précipité. 3° L'*albuminose*, produit ultime de la transformation des aliments albuminoïdes par l'acte de la digestion ; soluble, endosmotique, assimilable, entraîné par tous les appareils de sécrétion ; il se trouve dans toutes les humeurs animales, le sang, le lait, la salive, la sueur, l'urine, mais en quantité à peine appréciable : c'est lui qui fournit les principaux éléments de la nutrition · il ne précipite ni par la chaleur, ni par l'acide azotique, et seulement par les réactifs qui décèlent toutes les matières animales. L'albumine dans ces trois états constituerait une seule et même substance qui en se modifiant, acquerrait des propriétés nouvelles : ce seraient trois états chimiquement isomériques.

1. Cela explique probablement pourquoi certains animalcules microscopiques (rotifères, anguillules, etc., etc.) ne résistent à l'action de l'eau dont la température est supérieure à celle de la coagulation de l'albumine, qu'après avoir été desséchés.

corps dans les liquides de l'organisation animale. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant dissout l'albumine en produisant une liqueur d'un beau bleu : réaction caractéristique propre à toutes les matières albuminoïdes.

Les alcalis caustiques dissolvent l'albumine et la transforment en *protéine*. Lorsqu'on fait bouillir l'albumine avec une dissolution concentrée de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, la dissolution contient du carbonate, du formiate de potasse, de la *leucine* ($C^{12} H^{13} Az O^{4}$), et deux autres corps que l'on désigne sous le nom de *protide* ($C^{13} H^{8} Az^{2} O^{4}$) et d'*érithroprotide* ($C^{13} H^{8} Az^{2} O^{5}$).

La barite, la strontiane, la chaux, se combinent avec l'albumine telle qu'elle existe dans les œufs et dans le sang, et donnent un produit très-solide, très-agglutinatif, qui, après la dessiccation, résiste à l'eau bouillante [1].

L'albumine forme des composés insolubles avec plusieurs sels métalliques, et en particulier avec le sublimé corrosif ; c'est pourquoi on recommande, dans les empoisonnements occasionnés par cette dernière substance, l'emploi du blanc d'œuf. C'est encore à cause de cette même propriété que l'on emploie le sublimé corrosif pour conserver les pièces anatomiques.

Pendant l'incubation de l'œuf, l'albumine paraît se transformer en fibrine et donner naissance, avec le concours de l'oxygène atmosphérique, à toutes les substances azotées de l'organisation animale rudimentaire.

La *vitelline* joue sans doute un rôle dans le développement du fœtus ; mais d'après les expériences de MM. Dumas et Cahours, elle paraît n'être que de l'albumine modifiée.

Ce qu'il y a de certain, c'est que l'œuf, avant l'incubation, renferme 60 p. 0/0 de blanc, et qu'après l'incubation, il n'en renferme plus que 2 à 3 ; en revanche, on y trouve de la fibrine qui constitue les muscles rudimentaires, et fait partie du liquide rouge (sang) qui est charrié dans le système vasculaire du fœtus.

L'étude de la fibrine, faite dans ce moment, ne serait donc que la continuation de l'étude de l'albumine ; et comme cette substance n'arrive aux muscles que par l'intermédiaire du sang, nous préluderons à l'étude de la fibrine par celle du sang lui-même.

Si l'on ouvre la veine d'un animal vertébré, il s'en écoule un fluide (le sang) qui, par le repos, se sépare en deux parties distinctes : l'une, liquide et jaunâtre, le *serum ;* l'autre, molle et rouge, le *caillot*.

1. Le mastic d'albumine et de chaux est employé dans les laboratoires pour luter des appareils. On l'emploie aussi pour raccommoder la porcelaine cassée.

Le *serum* se coagule par la chaleur, l'alcool, la créosote, les acides; en un mot, il a les principaux caractères d'une dissolution d'albumine. D'après M. Becquerel, le serum ne contient en moyenne que $\frac{80}{1000}$ de ce principe : les matières minérales qu'il laisse après son incinération sont le sel marin, les carbonates, sulfates et phosphates alcalins.

Le *caillot*, renfermé dans un linge et malaxé sous l'eau préalablement bouillie, abandonne à ce liquide une matière rouge à laquelle le sang doit sa couleur, et il se réduit en une masse homogène, molle et demi-transparente : cette masse, qui représente à peine les 2 à 3 millièmes du sang dont elle provient, constitue ce que l'on appelle la *fibrine.*

De même que l'albumine, la fibrine affecte deux états différents : dans le sang tel qu'il sort de la veine, elle est à l'état *soluble;* dans le caillot, elle est à l'état *insoluble.*

La *fibrine* présente une texture remarquable : elle est formée de sphéroïdes, qui adhèrent entre eux de manière à former des chapelets ayant l'aspect de fils ou de fibres. Lorsqu'elle est humide, elle possède l'élasticité caractéristique de la viande fraîche, et contient à peu près les $\frac{3}{4}$ de son poids d'eau. Par une longue ébullition, elle absorbe de l'oxygène et devient en partie soluble; elle peut même le devenir entièrement, si, extraite du sang des jeunes animaux, elle est soumise à l'action d'une chaleur faible, mais prolongée : une fois dissoute, elle présente tous les caractères de l'albumine. Plusieurs acides désorganisent la fibrine, et la transforment en une masse blanche gélatineuse : un demi-millième d'acide chlorhydrique suffit pour produire cet effet, qu'une faible quantité de suc gastrique augmente considérablement.

D'après M. Denis, la fibrine veineuse, broyée avec le tiers de son poids de nitre, 4 fois son poids d'eau, et $\frac{1}{50}$ de potasse, devient d'abord gélatineuse, puis visqueuse, enfin liquide, si toutefois on a la précaution d'abandonner le mélange à la température de $+ 32°$. Liquéfiée de cette sorte, la fibrine se coagule par la chaleur et par les acides, et présente toutes les propriétés de l'albumine, si ce n'est qu'elle est précipitée par les acides acétique et phosphorique; cette circonstance a fait douter de la transformation de la fibrine en albumine, mais M. Melsens a montré que l'albumine, sous l'influence de certains sels, devient précipitable non-seulement par l'acide acétique, mais même par l'acide phosphorique ordinaire ($PhO^5, 3HO$). S'il n'en avait pas été ainsi, la *loi du partage des bases par les acides* aurait été en défaut (*leçon* XI, pag. 363). Il est évident que ce qui précipite l'albumine, tenant en dissolution du nitre, du sel marin ou du sulfate

de soude, ce n'est ni l'acide acétique, ni l'acide phosphorique, mais cette portion d'acide azotique, ou chlorhydrique, ou sulfurique, qui a été mise en liberté par les deux autres acides.

Quoi qu'il en soit, il n'en est pas moins vrai que la fibrine, en se liquéfiant, acquiert les caractères propres à l'albumine, et conserve ceux qui distinguent les matières protéiques. En effet, la fibrine solide ou liquide produit de la *protéine* lorsqu'elle est traitée par de la potasse, et donne une liqueur bleue lorsqu'elle se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant.

Le salpêtre peut servir à distinguer les différentes variétés de fibrine : la fibrine tirée du sang artériel ou de la couenne, et la fibrine des muscles, ne sont point liquéfiables par ce sel ; la fibrine veineuse même lui devient rebelle quand elle a été exposée pendant longtemps à l'action de l'air. Cette différence tient à ce que la fibrine fraîche s'oxyde facilement ; en absorbant de l'oxygène, elle change de nature et perd ses propriétés primitives. La fibrine artérielle et celle de la couenne, ne peuvent donc pas avoir la même composition que la fibrine veineuse récente. Quant à la fibrine musculaire, on doit la considérer comme un élément d'un système organisé et soumis, par conséquent, à des lois spéciales. Nous verrons ailleurs combien la fibrine musculaire diffère de la fibrine du sang.

D'après ce que nous avons dit sur la manière de se procurer la fibrine, il est évident que celle-ci n'est pas le seul principe du caillot du sang ; elle s'y trouve accompagnée d'une matière rouge formée elle-même de deux substances distinctes, la *globuline* et l'*hématosine*.

D'après M. Lecanu, on se procure l'*hématosine*, ou matière colorante du sang, en versant goutte à goutte de l'acide sulfurique dans du sang humain défibriné par le battage, jusqu'à ce que le mélange se prenne en masse. On délaie cette masse dans l'alcool, on la presse fortement, puis on fait bouillir le résidu dans l'alcool à 36° contenant 5 centièmes d'acide sulfurique. On sature par l'ammoniaque la solution alcoolique, on la filtre et on l'évapore. Le résidu de l'évaporation est épuisé par l'eau bouillante tant que la liqueur troublera l'azotate de barite. On le reprend alors par l'alcool à 45° chargé de 5 p. 0/0 d'acide sulfurique, on filtre, on sursature par l'ammoniaque la liqueur filtrée, on sépare le nouveau dépôt, enfin on évapore la liqueur ammoniacale, qui laissera pour résidu l'*hématosine pure*. Cette substance est solide, inodore, insipide : elle est insoluble dans l'eau ; soluble à froid dans l'alcool à 45°, et dans l'éther qu'elle colore en rouge-sang. Lorsqu'elle a été obtenue par évaporation spontanée, elle est en

lamelles à éclat métallique d'une couleur améthiste sur les bords, simulant tout à fait l'argent rouge des minéralogistes. 100 parties d'hématosine donnent, par la calcination, 10 parties de peroxyde de fer.

La *globuline* est la matière qui, avec l'*hématosine*, constitue les *globules sanguins*. Sa solubilité à chaud dans l'alcool à 20°, sa propriété de former avec l'eau froide une dissolution qui n'est pas troublée par le sous-acétate de plomb, ne permettent pas de la confondre avec l'albumine ordinaire.

On prépare la globuline en faisant bouillir avec de l'alcool à 20° le coagulum, que l'on obtient lorsqu'on chauffe la dissolution aqueuse des globules sanguins, préalablement isolés par un procédé que nous décrirons plus tard. Par l'évaporation de la liqueur alcoolique, on a un résidu élastique et rougeâtre : c'est la globuline contenant des traces d'hématosine.

La globuline est soluble dans l'eau froide : sa solution est coagulée par la chaleur, et précipitée par les acides sulfurique et azotique, par le bichlorure de mercure et par le tannin ; elle n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb. L'alcool concentré et l'éther lui font perdre la solubilité dans l'eau et l'alcool à 20°. L'alcool aiguisé d'acide sulfurique ne la dissout pas, mais il lui enlève l'hématosine qui la rend rougeâtre.

Les globules du sang de la plupart des mammifères sont de petits disques aplatis ; ils sont elliptiques chez les oiseaux, les reptiles et les poissons. Leur diamètre varie suivant l'espèce de l'animal : chez l'homme, il est égal à $\frac{1}{120}$ de millimètre. Leur couleur est vermeille ou violette, suivant qu'ils appartiennent au sang des veines ou bien au sang des artères.

Les globules paraissent composés de deux parties distinctes : un noyau central, et une enveloppe qui recouvrirait une matière colorée gélatineuse très-élastique. D'après M. Lecanu, ils renfermeraient au moins trois substances ; ils seraient formés extérieurement d'une pellicule fibrineuse, et remplis d'albumine, d'hématosine et de serum. Quoi qu'il en soit, l'eau les déchire ; certains acides, tels que les acides phosphorique, oxalique, citrique, acétique, dissolvent promptement l'enveloppe extérieure et mettent le noyau à nu. Les liqueurs alcalines font disparaître le globule entier, et si la dissolution est convenablement chauffée, on peut en tirer de la *protéine*. Les globules se conservent intacts dans l'eau sucrée ou gommée, et dans plusieurs dissolutions salines, telles que celles des azotates, des chlorures, des sulfates alcalins, etc., etc. On a profité de cette particularité pour isoler les globules au moyen de la filtration : l'expérience réussit très-bien lorsqu'on opère sur des globules

vermeils et qu'on se sert d'une dissolution de sulfate de soude. M. Dumas a observé qu'il faut opérer avec du sang fraîchement extrait de l'animal; et même, dans ce cas, si l'on veut laver les globules avec la solution saline (comme cela est nécessaire pour les isoler de tout ce qui leur est étranger), la liqueur qui filtre incolore ne tarde pas à prendre une teinte rouge, indice certain d'une altération profonde des globules contenus dans le filtre.

Tant que les globules sanguins ont le contact de l'air ou de l'eau aérée, la liqueur saline qui les tient en suspension, filtre incolore; mais dès que ces mêmes globules ont pris l'aspect violacé, ils traversent le filtre et colorent la liqueur.

M. Dumas entretient la couleur vermeille des globules en plongeant dans le filtre un tube effilé, à l'aide duquel il dirige un courant rapide d'air à travers la liqueur, en même temps qu'un filet continu de dissolution de sulfate de soude remplace la liqueur qui s'écoule.

Pour peu cependant que les globules aient le temps de se déposer sur les parois du filtre et d'y former une couche d'une épaisseur sensible, ceux qui touchent la surface du papier, ne recevant plus d'air, passent au violet, tandis que ceux qui constituent la couche extérieure conservent la couleur vermeille; dès lors, la liqueur passe colorée.

Voilà les éléments constitutifs du sang : ce liquide contient encore bien d'autres substances; mais leur proportion est si faible, que leur étude ne serait pas à sa place ici. Nous les signalerons en examinant le sang dans son ensemble.

On trouve chez les animaux supérieurs deux espèces de sang : le *sang artériel*, qui est d'un rouge vermeil, va des poumons au cœur, et coule du ventricule gauche de ce dernier organe dans les artères; le *sang veineux*, qui est d'un brun foncé, arrive de toutes les parties du corps dans le ventricule droit du cœur d'où il passe dans les poumons pour devenir vermeil.

Le sang, quelle qu'en soit la couleur, est un peu épais, sa saveur est salée et nauséabonde. Il a une odeur particulière, variable chez les divers animaux, et qui est généralement plus prononcée dans les individus du sexe masculin. Soustrait à la circulation, il se coagule, en laissant libre un liquide jaunâtre, tirant parfois un peu sur le vert.

Pendant les grands froids, le sang se coagule à sa sortie de la veine sans se congeler. La coagulation ne paraît pas tenir à l'influence des causes extérieures : elle a lieu dans le vide aussi bien que dans l'air atmosphérique, et dans d'autres gaz, pourvu que la température soit supérieure à 0. Une faible quantité de po-

tasse, $\frac{1}{1000}$ par exemple, empêche la coagulation. Plusieurs dissolutions salines, et entre autres celle de sulfate de soude, produisent le même effet.

Le sang veineux agité avec certains gaz change de couleur : avec l'oxygène, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le protoxyde d'azote, il devient rouge; avec l'hydrogène sulfuré, il devient d'abord foncé et finit par passer au brun verdâtre.

Les dissolutions de sulfate, de phosphate et le lactate de soude n'empêchent pas l'action colorante de l'oxygène sur le sang veineux, tandis qu'il en est tout autrement des dissolutions des chlorures alcalins. Du sang veineux récent saturé de chlorures alcalins, ne change pas de couleur, si on l'agite avec de l'oxygène.

Le sang tient en dissolution un mélange d'azote, d'oxygène et d'acide carbonique. Ce dernier gaz que nous expirons, n'est donc pas, ainsi qu'on le croyait, le résultat immédiat et exclusif de la combustion du carbone dans les poumons. Il est l'effet d'un phénomène dont la physique connaît les lois. Un liquide qui tient en dissolution un gaz quelconque en abandonne proportionnellement à la quantité et à la solubilité d'un nouveau gaz dont il est traversé. Il en est de même de l'azote qui est charrié par le sang dans le système vasculaire : il ne provient pas de l'air que l'on respire, mais des principes qui se sanguifient pour servir à l'assimilation, et à l'entretien de la chaleur animale.

La plupart des acides coagulent le sang. L'acide sulfurique concentré fait dégager l'odeur qui caractérise l'espèce de l'animal à qui le sang appartient. On profite de cette propriété pour éclairer certaines questions de médecine légale. Cependant ce phénomène ne se manifeste plus lorsque le sang est soustrait à la circulation depuis quinze à vingt jours.

La composition du sang varie suivant l'espèce, le sexe et l'âge de l'animal. Nous emprunterons à MM. Becquerel et Rodier quelques données relatives au sang veineux de l'homme et de la femme.

La densité du sang défibriné et du sérum est :

	Sang.	Sérum.
Chez la femme...	1,057	1,027
Chez l'homme...	1,060	1,028

La composition moyenne du sang tel qu'il sort de la veine est :

		Chez l'homme.	Chez la femme.
Eau...		780,40	791,80
Globules.	Hématosine. Globuline...	140,00	127,00

	Chez l'homme.	Chez la femme.
Albumine	69,00	70,00
Fibrine	2,20	2,20
Matières extractives et salines [1]	6,80	7,40
Séroline (sorte de matière grasse)	0,02	0,02
Matière grasse phosphorée	0,49	0,46
Cholestérine	0,09	0,07
Savon	1,00	1,05
	1000,00	1000,00

D'après M. Dumas, le sang contient toujours de l'*urée ;* d'après M. Bernard, du *sucre*, et suivant MM. Natalis Guillot et Félix Leblanc, de *la caséine*.

La composition du sang présente aussi quelques différences dans les âges extrêmes de la vie. Il résulte des expériences de M. Denis, que chez l'enfant nouveau-né, la proportion d'eau augmente, et celle des globules diminue, depuis 2 semaines jusqu'à 5 mois; le contraire a lieu depuis 5 mois jusqu'à 40 ans; de 40 à 70 ans la proportion des globules diminue, et celle de l'eau augmente de nouveau. L'albumine semble constante à tout âge.

Quelques différences se rattachent aussi à la constitution, et au tempérament des individus. Le sang des personnes fortes, robustes, et d'un tempérament sanguin, est riche en globules : celui des personnes à tempérament lymphatique en est relativement pauvre.

Si l'on compare le sang de différentes espèces d'animaux, on trouvera encore des variations sensibles. D'après les recherches de Nasse, la fibrine est plus abondante chez les animaux herbivores que chez l'homme, et elle est plus abondante chez l'homme que chez certains carnivores. Les globules sont plus abondants chez les oiseaux et les carnivores que chez les herbivores et chez l'homme. Les oiseaux sont moins riches en albumine que les autres animaux.

1. Voici la liste des sels que l'on trouve dans le sang.

Chlorures .... { de sodium. de potassium. d'ammonium.

Carbonates... { de chaux. de soude. de magnésie. de fer.

Phosphates.... { de chaux. de soude. de magnésie.

Sulfate de potasse.
Lactate de soude.
Sels à acides gras fixes.
Sels à acides gras volatils.

On a aussi observé que par suite de la saignée, la quantité absolue de la fibrine reste constante, tandis que celle de l'albumine et des globules diminue en raison du sang soustrait : ce qui revient à dire que la perte de la fibrine occasionnée par la saignée est bientôt réparée par la nature.

M. Poiseulle, sans expliquer le mode de cette réparation, a fait voir que sans elle la vie des animaux serait souvent compromise, car le sang ralentit sa course dans les vaisseaux capillaires, à mesure qu'il s'appauvrit en fibrine ; en effet, un sang défibriné ne coule pas dans un tube d'un calibre cent fois plus grand que celui des capillaires des mammifères.

Il a vu en outre que les globules, également répartis dans le sang normal, occupent la partie déclive dans le sang défibriné, et que par cela même le liquide n'étant plus homogène, n'a plus la même densité sur tous ses points. Cette distribution inégale des globules est pour le sang la cause d'une diminution, et même d'une suspension de mouvement.

Si par la saignée on diminuait la quantité de fibrine dans le sang, on entraverait le mouvement de ce liquide, et alors il y aurait perturbation générale dans l'économie. Dans le cas de grandes hémorragies, si la nature ne réparait de suite la perte de la fibrine, la course du sang pourrait se ralentir de manière à occasionner la mort.

Quant aux changements que le sang éprouve dans les maladies, on en a aujourd'hui des notions assez précises grâce aux travaux de MM. Andral, Gavaret, Delafond, Becquerel et Rodier.

Ces observateurs sont arrivés par des voies différentes à montrer que dans quelques maladies la fibrine augmente, tandis que dans d'autres, elle reste stationnaire ou diminue, ainsi qu'on peut le voir par ce tableau.

Maladies où la fibrine augmente.	Maladies où la fibrine diminue, ou reste constante.
Rhumatisme articulaire aigu.	Prodromes des fièvres continues.
— — subaigu et chronique.	Fièvres continues simples.
Pneumonie.	Fièvre tiphoïde.
Bronchite capillaire aiguë.	Variole.
— — chronique avec emphysème pulmonaire.	Variolide.
Pleurésie.	Rougeole.
Péritonite aiguë.	Scarlatine.
Amygdalite.	Fièvre intermittente.
Érysipèle.	Congestion cérébrale.
Tubercules pulmonaires avec complications phlegmasiques.	Hémorragie cérébrale.
Phlegmasies diverses.	

On voit par ce tableau que l'augmentation de la fibrine paraît tenir au développement des flegmasies.

On a remarqué que l'albumine diminue toujours proportionellement à l'augmentation de la fibrine, et que les globules diminuent dans tous les cas de maladie.

MM. Becquerel et Rodier admettent que dans la plupart des maladies chroniques, ou bien spontanément à la suite de modifications hygiéniques de diverse nature, les trois principaux éléments du sang peuvent augmenter ou diminuer isolément deux à deux, ou tous trois simultanément.

Ainsi dans les maladies chroniques du cœur, les trois principes, globules, fibrine et albumine diminuent. Dans la maladie de Bright, la cachexie paludienne, la diathèse cancéreuse, l'albumine et les globules diminuent, tandis que la quantité absolue de fibrine reste constante. La fibrine diminue toujours dans le scorbut chronique, et dans l'état scorbutique symptomatique d'un certain nombre de maladies chroniques. Dans la chlorose, les altérations du sang peuvent manquer complétement. Quand elles ont lieu elles consistent dans la diminution des globules, la conservation ou l'augmentation de la fibrine.

Dans les cas de maladie, il est si important pour le diagnostic, de connaître les variations qu'éprouve le sang sous le rapport de sa composition, que je crois nécessaire de vous faire connaître le procédé le plus usité pour en faire l'analyse.

Pour doser la *fibrine*, on bat avec un petit balai une quantité connue de sang : la fibrine qui se sépare est jetée sur une toile serrée, où on la lave jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement blanche. On la dessèche à + 100°, en ayant soin de continuer la dessiccation tant qu'il y a diminution de poids [1].

Le même sang qui a été battu peut servir au dosage des *globules*. A cet effet, on y ajoute 3 à 4 fois son volume d'une solution saturée de sulfate de soude, puis on jette le mélange sur un filtre préalablement mouillé avec la même dissolution saline. Si l'on fait arriver dans le liquide contenu dans le filtre un courant rapide d'air, les globules n'adhéreront, ni au papier, ni entre eux, et la solution passera presque incolore. Les globules qui restent sur le filtre sont lavés plusieurs fois avec de la solution de sulfate de soude, puis ils sont desséchés dans le vide. Une fois secs, on les épure des matières grasses au moyen de l'éther, des matières animales, par l'action de l'alcool,

1. Les médecins qui ont une grande pratique apprécient approximativement la quantité de fibrine à la simple inspection du caillot.

et enfin du sulfate de soude, par l'eau qui ne peut plus les dissoudre [1].

Voici comment on dose les *parties liquides et solides du sérum*. On laisse coaguler une certaine quantité de sang, on sépare le caillot du sérum, et l'on pèse l'un et l'autre séparément. En évaporant le sérum au bain-marie, et en desséchant le résidu à + 100°, on reconnaît les proportions des matières solides et de l'eau, mais on n'a pas ainsi la totalité du sérum, puisqu'une portion est restée dans le caillot. Pour apprécier cette portion, on dessèche le caillot à + 100°; la perte de poids qu'il subit représente l'eau du sérum qui se trouvait dans le caillot; de la connaissance de cette eau on déduit celle du sérum lui-même.

On dose tout à la fois, la *fibrine* et les *globules*, en lavant successivement avec de l'éther et de l'alcool, le caillot sec obtenu dans l'expérience précédente : on a ainsi la fibrine et les globules réunis, d'où l'on retranche le poids connu de la matière solide du sérum interposé.

On *apprécie l'albumine* de deux manières différentes, suivant qu'on veut en connaître la quantité totale contenue dans le sang, ou seulement la portion qui est contenue dans le sérum. Dans ce dernier cas, on verse deux à trois volumes d'alcool sur un volume de sérum, et on réunit le coagulum sur un filtre : on le lave, on le dessèche et on le pèse. Quand on veut doser toute l'albumine du sang, on abandonne un poids donné de ce dernier à la coagulation spontanée : on opère sur le sérum comme nous venons de dire, puis on tient compte de la perte que le caillot a éprouvée par l'évaporation. Au coagulum fourni directement par le sérum, il faut ajouter celui qui se rapporte à la portion du sérum qui est restée interposée dans le caillot.

Enfin, on détermine collectivement *tous les sels minéraux*, en incinérant séparément le sérum et le caillot desséchés, et en pesant les deux cendres. Leur analyse spéciale indiquéra la quantité de fer et la proportion relative de chaque sel.

Il est rare que l'on ait besoin de faire une analyse complète du sang : c'est pourquoi j'ai donné le procédé pour le dosage de chaque principe. Plusieurs de ces procédés ne sont pas irréprochables; mais dans une suite de recherches, si l'on opère tou-

1. MM. Albert Dujardin et Didiot ont observé que dans les affections tiphoïdes graves, dans l'érysipèle spontané, et dans quelques maladies où l'hématose doit être incomplète, comme la phthisie, quelques affections organiques du cœur, la pneumonie disséminée de forme tiphoïde, les globules du sang conservent leur état artériel sous la double influence du sulfate de soude et de l'oxygène.

Dans l'analyse du sang, il faudra donc ne pas oublier la nature de la maladie dont est affecté le sujet auquel appartient le sang.

jours de la même manière, les résultats ne manqueront pas d'être parfaitement comparables.

Le sang est l'objet de quelques applications techniques. Lorsqu'il est sec, il constitue un engrais puissant, facilement transportable. Comme il renferme environ 16 °/₀ d'azote, il figure parmi les engrais azotés les plus énergiques : cependant son action se distingue plutôt par sa durée que par son énergie du moment. Aussi est-il employé avec succès dans la culture de la canne à sucre, plante dont la végétation s'accomplit dans une période de temps assez longue.

En raison de la grande proportion d'albumine qu'il contient, le sang frais ou desséché à une basse température, sert aux raffineurs et aux fabricants de sucre indigène pour clarifier leurs sirops et leurs jus. On emploie aussi le sang desséché pour clarifier le vin : trente grammes suffisent pour une pièce.

Le sang considéré comme substance alimentaire n'est pas sans importance. En Suède, on prépare pour les pauvres un pain très-nutritif avec le sang des animaux de boucherie, et la pâte ordinaire de la farine de blé. En Italie, les pauvres font une grande consommation de sang sous forme de friture.

Le sang corrompu acquiert quelquefois des propriétés toxiques. On sait que plusieurs matières animales en putréfaction, appliquées sur des plaies vives, causent des vomissements, la prostration et même la mort. On sait aussi que les cadavres passent souvent à un état de décomposition qui peut se communiquer au sang des êtres vivants. Il paraît même que chez l'homme, il peut se faire en quelques heures des viciations spontanées du sang transmissibles par l'inoculation.

Le docteur Quesnel de Rouen, saigna un homme qui avait été pris la veille d'une angine aiguë avec accompagnement de symptômes inflammatoires généraux et locaux très-prononcés. Après 48 heures le malade succomba. En nettoyant la lancette, le docteur se fit une légère incision au doigt médius de la main droite. Rien ne pouvait donner l'éveil sur la gravité d'un pareil accident, car à l'inspection de la gorge du malade qui avait été saigné, on n'avait remarqué qu'une surface enflammée très-rouge, et nullement tachée par des points gangréneux et coenneux : d'ailleurs, il n'en existait pas non plus après la mort, ainsi qu'on s'en était assuré sur la pièce anatomique. Cependant la blessure accidentelle faite par la lancette ne guérissait pas, et 7 jours plus tard, le docteur Quesnel succombait avec tous les symptômes généraux et locaux d'un *empoisonnement par venin animal* comparable à celui de la vipère.

Les propriétés délétères qui se développent parfois dans certaines préparations de charcuterie, sont dues probablement à la présence du sang dans ces préparations. Que de fois n'a-t-on pas signalé des empoisonnements occasionnés par des boudins dont un des principaux ingrédients est le sang ! Cet inconvénient se manifeste d'ordinaire lorsque les boudins ont été peu salés, ou mal fumés. Dans ce cas, il s'y développe, en partant du centre, une sorte de fermentation qui ne se trahit par aucun dégagement de gaz, la coloration du mélange devient moins foncée à l'intérieur, et les parties en décomposition se ramollissent.

La mort qui suit ce genre d'empoisonnement est déterminée par un amaigrissement soudain : le malade se dessèche, se momifie pour ainsi dire; sa salive est visqueuse et infecte : enfin le cadavre présente la raideur de la congélation, et ne tombe pas en putréfaction.

Quoiqu'on ait vainement cherché l'agent toxique des substances alimentaires dont nous parlons, il n'en est pas moins vrai que l'eau bouillante et l'alcool assainissent ces substances sans qu'on trouve dans les deux liquides aucun principe malfaisant : circonstance qui fait croire que le poison n'est autre chose qu'un ferment qui se serait formé par suite de la putréfaction. Dans ce cas on conçoit l'action de l'eau chaude et de l'alcool sur les boudins non corrompus : la première dénature le ferment par sa température élevée, le second par sa faculté antiseptique.

Après avoir examiné le sang isolé, et en dehors de l'économie vitale, nous devons l'étudier au point de vue de ses fonctions.

Toutes les parties de l'animal naissent du sang, et le sang les entretient avec le concours des aliments : l'*alimentation* est donc la première condition de la vie. Une autre condition non moins importante est l'absorption non interrompue de l'oxygène atmosphérique, c'est-à-dire la *respiration*. L'étude des phénomènes chimiques de ces deux fonctions dans l'homme complétera l'histoire du sang.

Il y a trois espèces d'aliments :

1re Les aliments *protéiques* (albumine, fibrine, caséine, etc.);

2e Les aliments *amylo-sucrés* (fécules, gommes, sucres);

3e Les aliments *gras* (huiles, graisses, beurres, etc.).

Aucune de ces trois espèces ne pourrait suffire à l'homme : aussi sa nourriture ordinaire est-elle formée de leur réunion en proportions variables.

Lorsque les aliments sont introduits dans la cavité buccale, ils y sont broyés par les dents, mêlés avec la salive, et portés, par l'effet de la déglutition, dans le pharynx, ou arrière-bouche; du

pharynx, ils passent dans l'œsophage, puis dans l'estomac. Dans ce viscère, le mélange alimentaire, auquel on donne le nom de *chyme*, subit un triage; les principes *protéiques* se désagrégent et se gonflent, tandis que les matières sucrées sont absorbées entièrement par les veines de l'estomac[1]; les autres aliments, après un séjour plus ou moins long, passent dans le *duodenum* : ceux qui sont de nature amylacée s'y saccharifient; ceux de nature grasse s'y émulsionnent et produisent le *chyle*. Après avoir subi ces modifications, ils continuent leur trajet et s'engagent dans les intestins grêles[2], où ils trouvent deux systèmes de vaisseaux absorbants, celui de la *veine-porte* et celui des vaisseaux *chylifères* : le premier absorbe les matières saccharifiées et les matières protéiques devenues solubles; le second, les matières grasses : celles-ci, mêlées à la *lymphe*[3] de l'appareil absorbant, se dirigent vers la veine sous-clavière gauche, tandis que les autres se rendent au foie; mais les unes et les autres doivent ensuite se réunir dans l'oreillette droite du cœur. Ce qui échappe à l'absorption stomacale et intestinale passe dans le *gros intestin* pour être expulsé sous forme de matière excrémentitielle.

Telle est la voie que les aliments suivent pour être digérés et pour se préparer à l'*assimilation*. Voyons maintenant de quelle manière s'accomplit cette dernière phase :

Prenons le sang au moment où il sort du ventricule gauche du cœur pour se lancer dans l'*aorte* et se répandre dans toutes les parties du corps; à mesure qu'il s'éloigne de son point de départ, il traverse une multitude d'organes, s'insinue dans leurs tissus, pénètre dans les vaisseaux capillaires, où il éprouve des modifications chimiques différentes : ici il donne naissance à des produits de *sécrétion*, tels que salive, suc gastrique, suc pancréatique, etc.; là, à des produits d'*excrétion*, tels que sueur, urine, etc., etc.; partout il concourt à compléter les organes ou à réparer les pertes et à produire la chaleur nécessaire à l'entretien de la vie : il en résulte qu'il perd de l'oxygène, qu'il se charge d'acide carbonique, et qu'à la suite de toutes ces modifications il se sépare

1. Plusieurs physiologistes admettent que les matières sucrées, dès qu'elles se trouvent en contact avec les membranes de l'estomac, passent à l'état d'*acide lactique*, et qu'elles sont absorbées sous cette forme.

2. Les parties amylacées, qui, par leur grande abondance, ou par toute autre cause, ne se sont pas saccharifiées dans le duodenum, subissent cette transformation dans les intestins grêles, sous l'influence du *suc intestinal*.

3. La *lymphe* est un liquide clair légèrement visqueux, alcalin, qui est rapporté de tous les organes du corps par les *vaisseaux lymphatiques*. Elle a une composition analogue à celle du sang, moins les corpuscules colorés : en effet elle se coagule, lors u'elle reste exposée à l'air, forme un caillot, et sépare du sérum.

en deux liquides différents, le ***sang veineux*** et la ***lymphe***. Ces deux liquides, qui représentent le sang artériel épuisé, se rendent au ventricule droit du cœur, où ils se mêlent avec les liquides provenant de la digestion. Ce mélange passe dans les poumons pour y changer son acide carbonique contre de l'oxygène, repasser à l'état de sang artériel et recommencer sa course après être rentré dans le cœur par les veines pulmonaires.

Examinons maintenant en détail les phénomènes chimiques qui s'accomplissent dans tous ces actes physiologiques.

Pour bien comprendre les phénomènes chimiques de la nutrition, il nous importe de connaître la nature et les propriétés des principaux liquides qui contribuent à la sanguification des aliments : ces liquides sont la ***salive***, le ***suc gastrique***, le ***suc pancréatique*** et la ***bile***.

La *salive* est un liquide filant, spumeux et opalin, provenant des glandes salivaires : c'est un mélange de diverses salives sécrétées par les différentes glandes qui constituent l'appareil salivaire ; considéré chez l'homme et les mammifères, cet appareil est formé par trois glandes principales : la ***parotide***, la ***sous-maxillaire*** et la ***sublinguale***, auxquelles il faut ajouter un grand nombre de glandules bucco-labiales, et la glande ***zygomatique*** (***glande de Nuck***), qui est spéciale aux carnivores et à quelques ruminants ; chaque glande élabore une salive particulière qui, réunie à toutes les autres, forme la salive normale ; celle-ci, livrée au repos, se sépare en deux parties, une supérieure claire et liquide, l'autre inférieure troublée par des parcelles de ***mucus*** et d'***epithelium***. La partie liquide tient en dissolution des sels alcalins, tels que sulfocyanures, chlorures et phosphates, et renferme de la ***ptyaline***. La somme des substances dissoutes s'élève environ à un centième pour la salive de l'homme et à un peu plus pour celle des animaux. La salive a une densité qui varie entre 1,004 à 1,008 ; par l'ébullition, elle se couvre d'écume et se trouble. Voici une analyse de la salive humaine faite dans ces derniers temps par M. Jacubowitsch :

Eau	995,16
Épithélium	1,62
Ptyaline	1,34
Phosphate de soude	0,94
Chlorures alcalins	0,84
Sulfocyanure de potassium	0,06
Chaux combinée à une matière organique	0,03
Magnésie combinée à une matière organique	0,01
	1000,00

D'après les observations de M. Andral, la salive a toujours une réaction alcaline, même dans les maladies; et lorsqu'elle a semblé acide à quelques observateurs, on doit l'attribuer à la confusion qu'on a faite entre la salive proprement dite et le liquide toujours acide que sécrètent les membranes muqueuses de la bouche.

La salive est troublée par les acides, la teinture de noix de galle, et non par les alcalis. Les dissolutions de deutochlorure de mercure et d'acétate de plomb y déterminent un précipité. L'alcool versé sur de la salive qui aurait été d'abord filtrée, puis concentrée par évaporation, donne lieu à un dépôt formé par une substance azotée, à laquelle on a, peut-être à tort, fait jouer un grand rôle dans la part d'influence que la salive exerce sur la digestion. Cette substance azotée porte le nom de *ptyaline* (dérivé du grec, *je crache*); elle semble appartenir au groupe des albuminoïdes. On la distingue de la fibrine parce qu'elle est soluble; de l'*albumine* et de la *caséine*, parce qu'elle n'est pas coagulable par la chaleur et par les acides.

Comme la *ptyaline* transforme promptement l'amidon en dextrine, puis en glucose, on l'a considérée comme une sorte de *diastase salivaire*, et l'on a cru que sa présence dans la salive dévoilait le rôle que cette dernière joue dans la digestion. On a prétendu que la salive sert à saccharifier les matières amylacées et à les rendre par conséquent assimilables; mais le contact fort peu prolongé entre elle et les aliments dans la bouche, les acides[1] que le bol alimentaire rencontre en arrivant dans l'estomac, réduisent son action saccharifiante à très-peu de chose; d'ailleurs, presque toutes les matières albuminoïdes et tous les liquides animaux ont la faculté de transformer l'amidon en glucose.

L'opinion actuelle de la plupart des physiologistes est que la fonction principale de la salive consiste à faciliter la déglutition. M. Bernard a montré dans ces derniers temps que chaque glande est annexée à un acte spécial, et que chaque fonction s'exerce sous des influences séparées et indépendantes.

Malgré le déversement et le mélange des différentes salives dans la bouche, leurs usages restent distincts : le rôle caractéristique de la *parotide*, est de sécréter pour la *mastication;* celui de la *sous-maxillaire* est de sécréter pour la *gustation*, et celui de la *glande sublinguale* et des *glandes buccales* de sécréter pour la *déglutition*. Cependant, M. Jacubowitsch a vu que,

1. Les acides paralysent l'action de la diastase.

lorsqu'on injecte par une fistule de l'amidon cuit dans l'estomac d'un chien, cet amidon n'y subit aucune altération : il ne se dissout et ne se transforme que dans le duodenum, par l'action du suc pancréatique; il en est tout autrement si, avec l'amidon cuit, on introduit dans l'estomac une certaine quantité de salive. Dans ce cas, la saccharification de la matière amylacée est très-prompte. Ce même observateur a trouvé que la *salive parotidienne*, la salive des glandes *sous-maxillaires*, le *mucus buccal*, employés isolément, ne possèdent pas la propriété de saccharifier l'amidon : le mélange de *salive parotidienne* et de *salive sous-maxillaire* n'agit pas d'une manière plus efficace; mais lorsqu'on mélange l'une ou l'autre sécrétion glandulaire avec le mucus buccal, on obtient un liquide qui transforme rapidement l'amidon en sucre.

Il est possible que le rôle de la salive soit complexe et que son influence sur l'acte général de la digestion n'ait pas un caractère unique et exclusif.

C'est à la salive que l'on doit attribuer les concrétions qui se déposent sur les dents et qu'on désigne par le nom de *tartre des dents*; elles sont fréquentes chez les personnes qui tiennent la bouche souvent ouverte et qui parlent beaucoup. Le tartre des dents est généralement composé de matière animale et de phosphates terreux.

Le *suc gastrique* est sécrété par des glandules contenues dans les membranes de l'estomac. Lorsque ce viscère est vide, il ne s'y sécrète pas plus de liquide qu'il n'en faut pour humecter sa face interne; mais quand on y introduit un corps quelconque, même dépourvu de toute propriété nutritive, la sécrétion devient plus active.

Lorsque le suc gastrique a été séparé du mucus qu'il tient en suspension, il a l'aspect d'un liquide constamment acide, incolore, limpide, d'une odeur faible, mais spéciale, et variable chez les divers animaux. Exposé à une température inférieure à 0°, il conserve sa limpidité, qu'il perd par l'ébullition. L'air n'exerce aucune action sur le suc gastrique filtré, de sorte que ce liquide, bien que de provenance animale, peut être conservé pendant un temps considérable.

100 parties de suc gastrique renferment 98 à 99 parties d'eau, le reste se compose de mucus, d'acide lactique libre, de plusieurs sels, et de quelques matières animales, parmi lesquelles on distingue la *pepsine*.

Les physiologistes attribuent principalement à la présence de cette matière la faculté qu'a le suc gastrique de gonfler d'abord,

puis de désagréger la viande. En effet, un suc gastrique artificiel auquel manquerait la *pepsine*, serait complétement inactif, tandis qu'une dissolution de cette dernière substance, à laquelle on ajouterait un peu d'acide lactique, exercerait à elle seule une action très-marquée.

On isole la *pepsine* en versant de l'alcool sur du suc gastrique préalablement concentré dans le vide de la machine pneumatique : elle est amorphe et partage les propriétés des ferments : en effet, il suffit de l'exposer à + 100°, ou de la mettre en contact avec de l'alcool, pour la rendre inactive.

La *pepsine* est caractérisée par sa faculté de gonfler, à l'aide d'un peu d'acide lactique, tous les principes albuminoïdes, même quand ils ont été cuits. Puisque cette faculté remarquable n'est propre au suc gastrique qu'autant qu'il contient de la pepsine et de l'acide lactique, on conçoit que l'on puisse former du suc gastrique artificiel.

On n'a, à cet effet, qu'à faire digérer pendant quelques heures, dans de l'eau à + 35°, la muqueuse de l'estomac d'un porc ; on ajoute ensuite à la liqueur une faible quantité d'acide lactique.

Le rôle que joue le suc gastrique dans la digestion, est donc chimique si l'on veut, mais il se borne à disposer les aliments albuminoïdes à devenir solubles dans une autre partie du tube intestinal.

D'après M. Blondlot, le suc gastrique exercerait encore une action particulière sur les os, action qui consisterait à les déliter sans les dissoudre.

Le foie est chargé d'accomplir deux sécrétions : celle du *sucre* et celle de la *bile*. D'après les expériences de M. Bernard, la sécrétion du sucre commence à s'effectuer avant la naissance ; elle est tout à fait indépendante de l'alimentation, car elle existe chez les animaux nourris avec de la viande ; mais elle est soumise à l'influence du système nerveux, puisque chez les chiens et les lapins, la matière sucrée du foie disparaît en quelques heures si l'on coupe les deux nerfs pneumo-gastriques. M. Bernard a trouvé que, dans toute l'étendue du système nerveux, il existe un point très-limité de la moelle allongée, dont la lésion produit un effet inverse sur la formation du sucre. Lorsque, chez les chiens et les lapins, on pique avec un instrument acéré, dans un espace très-étroit, borné en bas par l'origine des pneumo-gastriques, et en haut par l'émergence des nerfs acoustiques, on constate, au bout de quelque temps, que le principe sucré s'est multiplié considérablement dans l'organisme ; le sang et les autres liquides du corps en sont surchargés, l'urine élimine alors cet excès de matière sucrée et les animaux sont ainsi rendus diabétiques.

Ces observations prouvent que le foie est l'organe sécréteur du sucre normal de l'organisme, et que la sécrétion s'accomplit, comme toutes les autres sécrétions, sous l'influence nerveuse.

Si l'on examine la *bile* avec le microscope, on y distingue trois principes :

1° Des plaques de matière colorante, d'un jaune légèrement verdâtre, ordinairement irrégulières ;

2° Des corpuscules à forme géométrique : c'est de la *cholestérine* à l'état de suspension ;

3° Des globules en quantité variable, tantôt disposés en petites masses cohérentes, tantôt associés à des grumeaux de matière colorante; ces globules proviennent du mucus de la vésicule biliaire, et peuvent être précipités par l'alcool.

Quel que soit le rôle que la bile joue dans la digestion, il est difficile de le rattacher aux substances signalées par le microscope. Sans parler de la matière colorante et du mucus, la *cholestérine* doit être un de ces produits destinés à être expulsés de l'économie et, par conséquent, dépourvus d'action immédiate sur l'économie elle-même. En effet, cette substance, cristallisable en lames brillantes, et fusible à + 137°, s'accumule quelquefois dans la vésicule du fiel ou dans les conduits de la bile, et forme le plus grand nombre des *calculs biliaires*. Elle n'est d'ailleurs soluble que dans l'alcool et l'éther, et ne se métamorphose que sous l'influence d'actions très-puissantes. Bien que douée des caractères physiques des corps gras, elle ne se saponifie pas; sa composition centésimale peut être exprimée par $C^{26} H^{22} O$, mais rien ne prouve que telle soit sa véritable formule. On a de la peine à comprendre qu'avec de pareilles propriétés, la cholestérine prenne une part directe à la transformation des aliments.

S'il est vrai que la nature ait donné à la bile un rôle physiologique, ce liquide ne peut l'accomplir que grâce aux substances qu'il tient en dissolution.

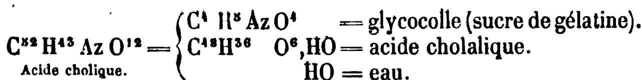
La bile est un liquide visqueux, filant, coloré en vert jaunâtre chez l'homme, en vert brun chez le bœuf. Son odeur est nauséabonde, sa saveur amère. Elle a une réaction tantôt alcaline, tantôt acide, quelquefois neutre : mêlée à de l'eau, elle mousse quand on l'agite ; elle dissout facilement les matières grasses acides : c'est pourquoi on a toujours considéré la bile comme une espèce de savon. Exposée à l'air, elle devient fétide ; la chaleur la coagule, les acides y forment un précipité abondant.

D'après les travaux les plus récents, la bile (abstraction faite des matières accessoires accidentelles qui l'accompagnent) n'est qu'une dissolution de deux sels à base de soude : le plus abon-

dant est le *cholate de soude*, le moins abondant est le *choléate*.

En examinant les deux acides isolés, nous verrons pourquoi on a tant travaillé sur la bile, sans trop s'accorder sur sa composition ; nous verrons aussi que les produits assez nombreux qu'on en a tirés, loin de préexister, ne sont que le résultat de métamorphoses.

L'*acide cholique* a pour formule $C^{52} H^{43} Az O^{12}$. Par l'action de la potasse bouillante, il se dédouble en *acide cholalique*, en *glycocolle* et en *eau*.

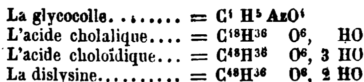


$$\underset{\text{Acide cholique.}}{C^{52} H^{43} Az O^{12}} = \begin{cases} C^{4} H^{5} Az O^{4} = \text{glycocolle (sucre de gélatine).} \\ C^{48} H^{36} O^{6}, HO = \text{acide cholalique.} \\ HO = \text{eau.} \end{cases}$$

Si l'action de la potasse se prolonge au delà de certaines limites, l'*acide cholalique* se transforme en *dislysine* ($C^{48} H^{36} O^{6}, 2 HO$), corps neutre qui ne diffère de l'acide qui l'engendre que par les éléments d'une molécule d'eau de plus.

On a une série de réactions semblables, si, au lieu de soumettre l'acide cholique à l'action de la potasse, on le soumet à l'action des acides minéraux puissants. La seule différence est, qu'au lieu d'acide cholalique, on obtient de l'acide choloïdique ($C^{48} H^{36} O^{6}, 3 HO$), acide qui se transforme lui-même, si l'action se prolonge trop longtemps.

Ainsi l'acide *cholique*, qui préexiste dans la bile, peut engendrer 4 corps différents :



La glycocolle........	=	$C^{4} H^{5} Az O^{4}$
L'acide cholalique....	=	$C^{18} H^{36} O^{6}, HO$
L'acide choloïdique...	=	$C^{48} H^{36} O^{6}, 3 HO$
La dislysine..........	=	$C^{48} H^{36} O^{6}, 2 HO$

Le deuxième acide préexistant dans la bile, l'acide *choléique*, n'a pas encore été obtenu à un degré de pureté assez grand pour que son analyse puisse inspirer confiance : ce qui est certain, c'est que cet acide est azoté et qu'il contient beaucoup de soufre. Sous l'influence des alcalis bouillants et des acides minéraux, il réagit à la manière de l'acide cholique, à cela près qu'au lieu de *glycocolle*, il engendre de la *taurine* ($C^{4} H^{7} Az S^{2} O^{6}$).

La taurine est un corps neutre, fixe, cristallisable en beaux prismes hexaédriques réguliers, terminés par des pyramides à 4 ou 6 faces. Évaporée avec une dissolution de potasse jusqu'à con-

sistance d'extrait, elle se convertit en acide acétique, en acide sulfureux et en ammoniaque [1].

Si la formation de la *taurine* était le résultat d'un dédoublement pur et simple, on pourrait deviner la composition de l'acide choléique ; elle serait la somme des éléments de la taurine et de l'acide chololique, ou choloïdique. Quoi qu'il en soit, les réactions de l'acide choléique sont parallèles pour ainsi dire à celles de l'acide cholique : les produits de leurs décompositions sont toujours semblables, excepté que le premier de ces deux acides donne naissance à de la *taurine*, le second à de la *glycocolle*.

En définitive, on peut extraire de la bile cinq corps qui n'y préexistent pas, et comme il est probable que plusieurs d'entre eux se modifient sous l'influence des réactifs, on comprend qu'on ait trouvé parfois dans la bile des substances qu'on a cherché plus tard inutilement.

Je résume dans le tableau suivant les métamorphoses des principes constituants de la bile.

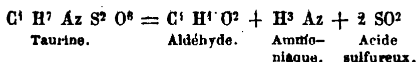
Acides préexistants dans la bile.	A. cholique.	A. choléique.
Par l'action des alcalis ils donnent......	A. cholalique. Glycocolle. Dyslisine.	A. cholalique. Taurine. Dyslisine.
Par l'action des ac. puissants, ils donnent.	A. cholaïdique. Glycocolle. Dyslisine.	A. cholaïdique. Taurine. Dyslisine.

Les transformations des acides biliaires ne sont pas exclusivement l'effet de l'action de nos réactifs : elles ont lieu aussi, du moins en grande partie, dans l'économie vivante.

Au moment où la bile se déverse dans le duodenum, elle commence à se métamorphoser et elle ne se présente plus au même état dans aucune partie des intestins. A mesure qu'elle approche du rectum, la quantité d'acide cholaïdique et d'acide cholalique augmente, il se produit de l'ammoniaque et de la taurine, et à la fin la bile ne renferme plus trace de ces acides primitifs.

Il est donc probable qu'aucune partie de la bile ne retourne en

1. En admettant que l'acide acétique provienne de l'oxydation de l'aldéhyde, on aurait l'équation suivante :



$$C^4\,H^7\,Az\,S^2\,O^6 = C^4\,H^4\,O^2 + H^3\,Az + 2\,SO^2$$

Taurine. — Aldéhyde. — Ammoniaque. — Acide sulfureux.

M. Redtenbacher a fait agir l'acide sulfureux sur l'aldéhyde ammoniacale, et a obtenu un corps cristallisé isomère de la taurine, et doué de propriétés différentes.

nature dans le sang et que la portion qui est absorbée n'est que de la bile transformée.

Si l'on doutait encore de l'intervention efficace de la bile dans les fonctions physiologiques, il suffirait de se rappeler qu'un animal meurt rapidement si l'on empêche que son suc biliaire arrive au duodenum. Il est vrai que, dans ces derniers temps, on a prétendu que la bile n'était qu'un détritus inutile, en s'appuyant sur ce que deux chiens qui perdaient tout leur suc biliaire par une fistule n'en ont pas moins continué à vivre pendant plusieurs années, tandis que l'autopsie avait rendu évidente l'impossibilité que la moindre trace de bile passât dans le duodenum. Malgré ces faits, qui, du reste, ne sont pas nombreux, on ne peut guère contester que la bile ne prenne une part active au travail de la digestion, en contribuant à l'assimilation des matières grasses alimentaires, ainsi que nous le verrons dans un instant. Enfin, M. Bernard n'a-t-il pas fait voir que la dissolution des aliments protéiques n'a réellement lieu que dans les intestins grêles sous l'influence du contact de la bile?

M. Pettenkofer a donné le moyen de reconnaître la présence de la bile dans les liquides de l'économie animale. On mêle le liquide, que l'on suppose contenir de la bile, avec les deux tiers de son volume d'acide sulfurique concentré, en ayant soin que la température du mélange ne dépasse pas + 60°; on y ajoute ensuite quelques gouttes d'une dissolution faite avec une partie de sucre de canne et 4 parties d'eau : on agite le mélange, qui acquiert presque immédiatement une belle couleur violette.

La bile est employée par les dégraisseurs sous le nom de *fiel de bœuf*, ou d'*amer*, pour enlever les taches de graisse sur les tissus dont la couleur pourrait être altérée par le savon et les alcalis. Les peintres à l'aquarelle et à la miniature, ainsi que les enlumineurs, en font également usage pour donner plus de ton aux couleurs.

Comme la bile se putréfie promptement, on la réduit à consistance d'extrait, après l'avoir fait bouillir et l'avoir écumée : dans cet état, elle porte le nom de *fiel de bœuf concentré*.

Dans quelques cas, on décolore la bile, parce que sa matière colorante peut altérer certaines couleurs, telles que le bleu, qu'elle fait paraître vert, et le carmin, qu'elle affaiblit. A cet effet, on suit généralement le procédé suivant, que l'on doit à Tomkins : on fait bouillir la bile et on l'écume, puis on la divise en deux parties égales; on ajoute à l'une d'elles 32 millièmes d'alun, et à l'autre 32 millièmes de sel marin : dès que les deux liquides se sont éclaircis, on les décante, on les mêle et on le laisse encore

reposer ; finalement, on filtre la liqueur incolore, qu'on conserve sous le nom de *fiel de bœuf purifié*.

Entre les courbures supérieure et inférieure du duodenum, on trouve une grosse glande oblongue, nommée *pancréas*, qui déverse peu à peu dans le duodenum, surtout pendant la digestion, un liquide incolore, limpide, visqueux, gluant, appelé *suc pancréatique ;* son goût est un peu salé et rappelle celui du serum du sang ; il est coagulable par la chaleur et les acides forts, propriété qui pourrait le faire confondre avec l'albumine, si, quoique coagulé, il n'était pas encore soluble dans l'eau ; par l'incinération, il laisse des carbonates, des chlorures alcalins et des phosphates : la base dominante de ces sels est la soude.

Par suite des expériences de M. Bernard, il est impossible de ne pas distinguer le suc pancréatique de tout autre liquide animal, car si l'on en mêle avec de l'huile, du saindoux, du beurre ou du suif, le mélange prend de suite l'aspect d'une émulsion, si toutefois il est chauffé à + 35° ou à + 40°. Aucun autre liquide animal ne se comporte de la même manière.

L'effet immédiat de l'action du suc pancréatique sur les corps gras n'est pas une saponification, mais une division très-grande de la matière grasse, qui s'opère sous l'influence d'une substance organique particulière, la *pancréatine* que contient le suc pancréatique. Cette substance paraît jouer le rôle de ferment, car dans les corps gras neutres émulsionnés par le suc pancréatique, il se développe rapidement une réaction acide et l'on y trouve de la glycerine et des acides gras.

Si l'on se rappelle que la bile dissout avec facilité ces derniers produits, on devine pourquoi la nature fait arriver dans le duodenum les sucs biliaire et pancréatique. Ce dernier émulsionne et prépare les corps gras à la décomposition ; l'autre dissout les produits de la décomposition. Ajoutons que, d'après les observations de M. Bernard, la bile, qui, par elle-même, n'a pas d'action sur les matières grasses neutres [1], les dissout, au contraire, lorsqu'elle est mêlée au suc pancréatique.

Ainsi, que le suc pancréatique se borne à émulsionner les aliments gras, ou bien qu'il les dédouble, toujours est-il qu'il les dispose à devenir assimilables, en les rendant solubles dans la bile.

1. Si la bile n'exerce aucune action sur les corps gras neutres, pourquoi enlève-t-elle si facilement les taches de graisse ? On s'explique ces faits en apparence contradictoires, quand on sait que la bile dissout les acides gras. C'est à cet état que les corps gras neutres passent sans doute quand ils ont été quelque temps étalés à l'air sur un tissu.

Le suc pancréatique joue encore un autre rôle. MM. Bouchardat et Sandras ont prouvé que les matières féculentes, qui ne se saccharifient pas pendant leur trajet de la bouche au duodenun, sont saccharifiées dans ce viscère sous l'influence du suc pancréatique. La portion qui échappe est transformée par le *suc intestinal*. La faculté saccharifiante du suc pancréatique n'est pas une propriété particulière de ce liquide : on voit que tous ceux que les aliments amylacés rencontrent en parcourant le tube intestinal, exercent la même action probablement à différents degrés : mais il paraît bien établi que l'action du suc pancréatique est la plus énergique.

D'après ce que nous venons de dire, nous savons de quelle manière les *aliments se sanguifient*. La salive les enveloppe, les humecte, et facilite leur arrivée dans l'estomac. Les veines de ce viscère absorbent en grande partie ce qui est soluble ; c'est-à-dire les matières gommeuses et sucrées. Les matières grasses, amylacées et albuminoïdes passent dans le duodenum et les intestins grêles ; les unes pour être émulsionnées et dédoublées, les autres pour être saccharifiées et dissoutes : ces dernières sont absorbées par les ramifications de la veine-porte, les premières par les vaisseaux chylifères. Tout ce qui est absorbé, à quelque époque de la digestion, et en quelque endroit que ce soit du tube digestif est transporté au ventricule droit du cœur, d'où après s'être mêlé au sang veineux, il passe ainsi que nous l'avons déjà dit, dans les poumons pour se changer en sang artériel.

Il nous reste à connaître les modifications que le sang éprouve sous l'influence de la respiration.

Lorsque le sang retourne au cœur après avoir parcouru les poumons, il n'a plus, ni la même couleur, ni la même composition : il était brun foncé, il est devenu d'un beau rouge vermeil ; il était riche en gaz acide carbonique, il est devenu relativement riche en oxygène. En même temps que ces changements s'opèrent, il entre de l'air dans les poumons, et il en sort de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, et de l'air moins oxygéné.

La plupart des physiologistes expliquent ces phénomènes en disant que le sang veineux qui tient en dissolution une quantité considérable de gaz acide carbonique, lorsqu'il arrive dans les poumons, en échange une partie contre de l'oxygène, soit en vertu des lois ordinaires de la dissolution des gaz dans les liquides, soit en vertu d'une action spéciale d'endosmose. Le sang enrichi d'oxygène se répand dans toutes les directions du corps, en exerçant dans son parcours les actions oxydantes nécessaires à la vie :

la chaleur provenant de ces actions contribue à la production de ce que l'on appelle *la chaleur animale*. L'acide carbonique qui résulte de toutes ces oxydations, reste dissous dans le sang; et s'en dégage lorsque le sang arrive de nouveau dans les poumons.

Si l'oxygène n'était que dissous dans le sang; s'il n'était pour ainsi dire que charrié par ce liquide, on expliquerait difficilement la coloration si vive et si instantanée qui se développe dans le sang veineux lorsqu'il est agité avec de l'air, et à plus forte raison avec de l'oxygène. Il faut nécessairement admettre qu'outre l'échange qui a lieu entre l'acide carbonique et l'oxygène, une combinaison probablement éphémère et très-instable s'effectue entre ce dernier gaz et l'un des principes constitutifs du sang.

M. Liebig a fait jouer dans le temps un grand rôle au fer des globules sanguins. Il a supposé que ce métal se trouve à l'état de protoxyde dans le sang veineux, et à l'état de peroxyde dans le sang artériel. Les changements que le sang éprouverait dans les poumons seraient l'effet d'une suroxydation, et ceux qu'il éprouverait dans la circulation générale, et notamment dans les capillaires, seraient l'effet d'une réduction. L'acide carbonique ne serait pas charrié, il serait combiné avec le protoxyde de fer du sang veineux, de sorte que les deux gaz qui caractérisent tour à tour les deux espèces de sang parcourraient le système vasculaire à l'état de combinaison, et non de simple dissolution.

M. Rees fait aussi jouer un rôle considérable aux globules sanguins, non pas à cause de leur fer, mais à cause de leur matière grasse phosphorée. Il suppose que cette matière, étant oxydée dans les cellules pulmonaires, engendre de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide phosphorique : les deux premiers produits sont exhalés, le dernier s'unit avec le liquide alcalin du sang, pour former du phosphate tribasique de soude. M. Rees rappelle, en outre, que la dissolution de ce sel a la faculté de rendre vermeil le sang veineux, et conclut que l'oxygène est la cause la moins prochaine du phénomène, lorsque celui-ci s'accomplit dans les poumons. A l'appui de sa théorie il affirme que le sérum artériel contient des phosphates, et que le sérum veineux en est dépourvu.

Quel que soit le mérite de ces différentes opinions, elles prouvent au moins qu'en général on n'admet pas que l'oxygène est simplement dissous dans le sang. Du reste, une circonstance signalée par M. Liebig lui-même renverse cette hypothèse.

On sait que la quantité d'un gaz dissous dans un liquide est toujours proportionnelle à la pression extérieure : en appliquant cette loi au cas qui nous occupe, on arriverait à cette consé-

quence, que le sang des habitants des régions où la pression est d'une demi-atmosphère, contiendrait la moitié moins d'oxygène que le sang des habitants des bords de la mer.

Tout ce que nous avons dit dans cette leçon prouve l'importance du rôle que le sang joue dans l'économie vivante. C'est lui qui est la source de tous les principes de l'animal : c'est lui qui entretient, en grande partie du moins, la chaleur nécessaire à la vie ; c'est lui qui fournit la matière des sécrétions, enfin c'est encore à lui que les organes doivent le mode d'action qui leur est propre.

Nous n'avons vu que les sécrétions qui exercent une influence incessante sur l'assimilation des aliments. Il nous en reste d'autres à voir, dont la mission n'est pas moins importante. C'est à quoi nous allons consacrer la prochaine leçon.

XXXIII° LEÇON.

LAIT. — FABRICATION DU BEURRE ET DU FROMAGE.

SOMMAIRE. — *Lait.* — Altérations qu'il éprouve lorsqu'il est abandonné au contact de l'air. — Agents de coagulation du lait. — *Présure.* — *Chymosine.* — Conservation du lait par les procédés de M. de Lignac, et de M. Béthel. — *Colostrum.* — Différence entre le colostrum et le lait. — Essais du lait. — *Lacto-densimètre.* — *Crémomètre.* — *Lactoscope.* — Essai du lait d'après le procédé de M. Doyère. — Analyse du lait. — Altération du lait. — Causes des colorations anormales du lait. — Lait morbide. — *Caséine.* — Sa préparation d'après le procédé de Rochleder. — Propriétés et altérations de la caséine. — *Leucine.* — Rôle de la caséine comme ferment. — Acides *lactique*, et *butyrique.* — Principaux traits de leur histoire chimique. — *Acide lactique anhydre.* — *Lactide.* — *Lactamide.* — *Acide lactamique.* — *Lactates.* — Lactate de protoxyde de fer. — *Acides biohlorobutyrique* et *quadrichlorobutyrique.* — *Beurre.* — Sa fabrication. — *Barattes.* — Deux classes de barattes. — *Baratte commune.* — *Baratte normande.* — Emploi du carbonate de soude dans la préparation du beurre. — Règles à suivre dans le battage de la crème. — *Délaitage* du beurre. — Procédé américain pour la préparation du beurre. — Caractères du *beurre bien préparé.* — Influences qui contrarient sa bonne préparation. — *Conservation du beurre.* — Méthode de Twamley. — Fabrication du fromage. — Nombreuses variétés ramenées à 4 catégories. — Types de chaque catégorie. — *Neufchâtel.* — *Brie.* — *Hollande.* — *Gruyère.* — Emploi de l'ammoniaque dans la fabrication du fromage. — Fromages fabriqués avec du lait autre que celui de vache. — *Fromage de Roquefort.* — Altérations des fromages, et moyens de les combattre.

Messieurs.

Les appareils glandulaires sont destinés à enlever au sang certains éléments dont ils forment les produits, que l'on désigne sous

le nom de ***produits de l'élaboration glandulaire***. Plusieurs de ces derniers sont assez connus, sous le double rapport de leur nature et de leur rôle; d'autres, au contraire, nous sont encore inconnus sous ce double rapport; enfin il en est dont on connaît le rôle et non la nature, et réciproquement.

L'étude de tous ces produits nous mènerait beaucoup trop loin et serait sans utilité pour nous. Si nous avons étudié ceux qui proviennent des glandes salivaires, du pancréas, du foie, etc., etc., c'est que par eux nous nous sommes rendu compte de la digestion; nous n'aurions pas le même intérêt à examiner la *liqueur lacrimale*, le *mucus nasal*, etc., etc.

Toutefois, parmi les sécrétions animales, il y en a une qui doit attirer spécialement notre attention, et à laquelle nous allons consacrer la leçon d'aujourd'hui. Je veux parler du *lait*.

Tous les animaux fournis de *glandes mammaires* peuvent sécréter du lait, quel que soit leur sexe, quel que soit leur âge. Cependant on observe la sécrétion la plus abondante chez les mammifères femelles vers la fin de la gestation et après la naissance du petit. Le *lait* est formé d'eau, de caséine, d'albumine, de lactose, de sels et de matière grasse (beurre); les proportions de ces principes varient non-seulement d'espèce à espèce et d'individu à individu [1], mais, de plus, la même femelle ne donne pas

1. Rien ne prouve mieux que la production en lait varie suivant les individus, qu'un travail qui a été publié récemment dans les mémoires de la Société d'horticulture de Londres. On a expérimenté sur des vaches de différents pays, dont la quantité de lait produit, a été rapportée à une alimentation équivalant à 100 kilogr. de foin sec. Ces vaches ont été entretenues avec un régime également sain, et également abondant. Voici le tableau des résultats :

Désignation des pays d'où proviennent les vaches, et genre d'alimentation.	Litres de lait fournis par chaque vache dans l'espace de 280 jours.	Litres de lait correspondant à la consommation de 100 kilog. de foin sec.
Vaches *hollandaises* de grande taille : gras pâturages en été : bon système d'alimentation à l'étable en hiver, équivalant à 12 kil. de foin sec par jour	1932	42
Vaches *suisses* de la plus haute taille : nourriture à l'étable à discrétion, représentant 17 kil. de foin sec par jour	2668	41
Vaches *prussiennes* bien conformées : nourriture à l'étable, verte en été, et évaluée à 10 kil. de foin sec par jour ; nourriture sèche, en hiver, représentant 9 kil. de foin	1505	41
Vaches *saxonnes* de forte taille : nourriture à l'étable, représentant 14 kil. de foin sec par jour	1959	37
Vaches *françaises* de petite taille : nour-		

un produit constant. Aussi trouve-t-on souvent du lait non morbide qui est pauvre en phosphates et dépourvu de caséine; en revanche, il est très-riche en albumine et en chlorures alcalins.

Quand le lait reste en repos, il se recouvre à sa surface de son principe gras, qui forme ce que l'on appelle la *crème;* plus tard, il devient acide et se coagule. Ce dernier phénomène est dû à la production spontanée d'une certaine quantité d'*acide lactique;* cet acide sature la soude qui paraît servir de dissolvant à la caséine, et celle-ci, devenue libre, se précipite. D'un autre côté, l'acide lactique est le résultat de la fermentation qu'éprouve le sucre de lait ou le lactose sous l'influence de la caséine et de l'albumine elles-mêmes. Si l'on sature l'acide à mesure qu'il se forme, ou si l'on arrête l'action fermentative des matières protéiques, la coagulation du lait n'a pas lieu. Aussi peut-on conserver le lait pendant longtemps en le faisant bouillir tous les jours. On chasse ainsi l'air qu'il a pu absorber, et on élimine une des conditions indispensables pour que l'action des ferments se manifeste. On sait d'ailleurs que l'on empêche, ou du moins que l'on retarde la coagulation du lait, en ajoutant à ce liquide un demi-millième de son poids de bicarbonate de soude.

En outre des altérations dont nous venons de parler, le lait, abandonné longtemps à l'air, subit encore la fermentation vineuse, et dégage de l'acide carbonique et de l'alcool. Cela arrive lorsque la quantité d'acide lactique, formée tout d'abord, est assez grande pour mettre obstacle à l'action fermentative de la caséine. Cette dernière substance, modifiée à son tour par l'acide lactique, passe de l'état de *ferment lactique* à l'état de *ferment alcoolique;* elle devient même un *ferment acétique*, si l'action de l'air se prolonge indéfiniment: aussi, dans le vieux lait, trouve-t-on toujours de l'acide acétique [1].

Les acides, l'alcool, le tannin, la plupart des sels métalliques,

riture à l'étable. à raison de 6 kil. de foin sec par jour................................	915	39
Belles et grandes vaches *belges* : très-bien nourries à l'étable, avec des soupes équivalant à 13 kil. de foin sec par jour.......	2557	52

Les matières consommées pour la nourriture de ces vaches, ont été : fourrages verts, graines, tourteaux, tubercules, résidus de distilleries, de sucreries, de brasseries.

1. Scheele avait proposé d'appliquer cette propriété du lait à la fabrication du vinaigre. Il paraît qu'en ajoutant une cuillerée d'esprit-de-vin, renfermant 50 pour °/₀ d'alcool, à un litre de lait frais, on obtient au bout d'un mois, une liqueur chargée d'acide acétique, et exempte d'acide lactique. Nous avons déjà vu qu'un mélange de fromage, d'eau et de sucre, abandonné à la température de + 20° pendant un mois, produit une quantité considérable de vinaigre (voir XXIIIe *leçon*, pag. 63).

coagulent le lait, soit en s'emparant de l'eau, soit en se combinant avec la caséine, soit en saturant la soude qui sert d'excipient à la caséine elle-même. Beaucoup de plantes coagulent le lait à l'aide des acides qu'elles renferment ; cependant les *fleurs d'artichaut* et de *chardon* jouissent de cette propriété, bien qu'elles soient dépourvues de réaction acide.

La *pinguicula vulgaris* possède la faculté d'aigrir le lait, et de le rendre si visqueux, qu'on peut le tirer en fils [1]. Le lait visqueux provoque à son tour une altération semblable dans le lait frais avec lequel il est mis en contact.

Parmi les substances qui déterminent la coagulation du lait, aucune n'agit comme la *présure* [2]. Une partie de cette matière coagule, dit-on, 30,000 parties de lait. Cette action si remarquable est due à la *chymosine*, qui fait partie de la présure. La chymosine est un de ces corps mystérieux, qu'on peut ranger à côté de la pepsine, de la diastase, etc., etc.

Le lait caillé par la présure ou par la muqueuse stomacale du veau, sous l'influence d'une température de + 50°, à + 60°, laisse un *sérum* qui conserve sa réaction alcaline.

C'est M. Selmi de Turin qui a montré le premier que le lait, ayant une réaction alcaline, peut se cailler sans être neutralisé. D'ailleurs, en suivant les indications du chimiste italien, il est aisé de se procurer de la présure sans réaction acide (voir le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 265, année 1846).

L'action si énergique de la présure explique comment les vases poreux de terre cuite, ou même les vases en bois qui ont servi une fois à la coagulation du lait, peuvent servir constamment au même usage, sans qu'on ait besoin de rien ajouter. Pendant les premières coagulations, les pores s'imprègnent de ferments particuliers que les lavages n'enlèvent pas [3].

Soumis à l'ébullition, le lait ne se coagule pas ; il se recouvre de pellicules membraneuses qu'on peut enlever au fur et à mesure qu'elles se forment.

1. Quand cette opération a été faite dans un vase en bois, celui-ci conserve la propriété de rendre visqueux le lait que l'on y introduira.

2. Pour préparer la présure, on prend la caillette d'un veau qui n'a reçu que du lait pour nourriture : on en détache les grumeaux, et on les lave à l'eau froide. Après les avoir essuyés avec un linge bien propre, on les sale, et on les remet dans la caillette qu'on fait sécher.

3. M. Schubler a observé que lorsque le sérum ou *petit-lait* préparé par la présure, est mêlé avec un peu d'acide acétique puis chauffé à + 75°, il donne lieu à un nouveau précipité caséeux. C'est avec ce second dépôt qu'en Suisse on prépare le *zieger*, et dans quelques départements de la France la *broute*, fromages très-pauvres en matière grasse butyreuse, mais très-riches en albumine.

C'est au moyen de l'évaporation pratiquée à + 100° que M. de Lignac amène le lait à l'état de conserve et le rend apte à résister aux longs voyages maritimes; il ajoute 75 grammes de sucre à chaque litre de lait d'été qu'il évapore dans une large bassine chauffée au bain-marie, en ayant soin d'agiter incessamment avec une spatule. L'épaisseur de la couche de lait ne doit pas dépasser un centimètre. Lorsque le lait est réduit à consistance de miel, il l'enferme dans des boîtes en fer-blanc, qu'il introduit, pendant dix minutes, dans un bain d'eau bouillante. Quand ces boîtes ont été soudées à l'étain, le lait qu'elles contiennent, se conserve indéfiniment. Pour avoir le lait normal, ou revivifié, on ajoute à la conserve 4 fois son propre poids d'eau, et on porte le mélange à ébullition.

M. Béthel conserve le lait et la crème en condensant dans ces liquides préalablement bouillis, plusieurs volumes d'acide carbonique.

Avant le part, et plusieurs jours après, le lait a des propriétés toutes particulières et porte le nom de *colostrum*.

Le colostrum se coagule par la chaleur; il renferme moins de sucre de lait et beaucoup plus de sels que le lait ordinaire; il se putréfie facilement, et ne s'acidifie jamais; il est souvent souillé par des traînées de sang, et il contient des globules mûriformes, composés d'un agrégat de granules muqueux et de globules graisseux.

Traité par l'ammoniaque, le colostrum devient filant, et quelquefois il se prend en une espèce de gelée.

La différence radicale qui existe entre le lait normal et le colostrum, consiste en ce que ce dernier ne renferme pas de caséine, mais une substance qui ressemble à de l'albumine et une matière muqueuse. C'est ce que prouve l'analyse suivante :

ANALYSE DU COLOSTRUM DE VACHE PAR MM. BOUSSINGAULT ET LEBEL.

Eau	78,5
Albumine et matière muqueuse	15,0
Beurre	2,6
Sucre de lait	3,6
Cendre	0,3
	100,0

On voit qu'à l'absence de la caséine et à la présence de la matière muqueuse près, tous les autres principes sont ceux du lait ordinaire.

Presque tout le lait qui se débite dans les marchés publics est frelaté, en ce sens qu'il contient moins de crème et plus d'eau que le lait normal. Par un essai très-simple, imaginé par M. Quévenne, on peut, dans la majeure partie des cas, découvrir la fraude, mais quelquefois aussi on peut être induit en erreur. Nous en donnerons la preuve après avoir indiqué le principe sur lequel est fondé l'essai.

M. Quévenne ayant reconnu que la densité du lait pur varie entre 1,029 et 1,033, et celle du lait écrémé entre 1,0325 et 1,0365, a construit un *aréomètre*, qu'il a appelé *lactodensimètre*, gradué de telle sorte, qu'il suffit de le plonger dans du lait pour indiquer sa pureté. Pour que l'observation soit bonne, on tient compte de la température et on la ramène à + 15°; opération facile dès qu'on a sous les yeux les tables de correction annexées à la notice que M. Quévenne a publiée sur ce sujet.

Pour reconnaître si le lait est écrémé ou non, le même observateur se sert d'une éprouvette à pied, appelée *crémomètre :* cette éprouvette, dont le diamètre intérieur est de 42 millimètres et la hauteur de 160, jauge 2 décilitres; elle est divisée, à partir de sa base, en demi-décilitres, et porte une échelle graduée en centièmes, dont le 0 correspond à la moitié du premier demi-décilitre d'en haut, et le 40e degré se trouve sur le trait qui sépare le deuxième demi-décilitre du troisième. On verse jusqu'au 0 de l'échelle le lait à essayer, et on l'abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures, dans un endroit dont la température ne s'écarte pas trop de + 12° à + 15°. La crème monte peu à peu, et lorsque son volume est devenu stationnaire, on lit sur l'échelle le nombre des degrés qu'elle occupe. Le lait pur du commerce doit donner assez de crème pour marquer au moins 10°; si le nombre est moindre, c'est une preuve qu'il a été écrémé.

Ces moyens sont excessivement simples; malheureusement ils ne sont pas précis, et ils sont inapplicables dans quelques cas. Ainsi un lait qui serait extrêmement riche en beurre, dont la densité est 0,93, pourrait marquer au lactodensimètre le même degré qu'un lait auquel on aurait ajouté de l'eau; et, par contre, un lait quelque peu écrémé, auquel on aurait ajouté de l'eau, pourrait marquer le degré du lait pur. D'après M. Doyère, qui s'est occupé spécialement de cette question, on vend aujourd'hui à Paris, à 10 centimes le litre, un lait qui marque 1,030 au lactodensimètre de M. Quévenne, et qui ne contient presque pas de traces de beurre; cependant l'aréomètre le signale comme pur. M. Doyère cite aussi un autre exemple de l'inexactitude de cet instrument, et qui se rapporte aux corrections de température au moyen des

tables : un lait qui marquerait 1,030 l'hiver entre 0° et + 7°, marquerait environ 1,023 ou 1,024 seulement, par + 25° à + 30° l'été : dans le premier cas, le lait serait jugé pur ; dans le second, on le regarderait comme mêlé avec un cinquième d'eau.

Quant au *crémomètre*, la connaissance de la nature du beurre suffit pour en démontrer l'insuffisance. Les globules du beurre ont des grosseurs très-différentes, et leur ascension est subordonnée à ces grosseurs. Au surplus, M. Doyère fait observer que la caséine, étant plutôt suspendue que dissoute dans le lait, elle est plus ou moins entraînée par les globules du beurre, suivant l'état dans lequel elle se trouve ; de sorte que la crème peut offrir des compositions différentes dans deux laits possédant les mêmes proportions de lait et de caséine. D'un autre côté, l'expérience du crémomètre exigeant vingt-quatre heures, son application ne deviendra jamais usuelle.

M. Donné a fait connaître, de son côté, un instrument appelé *lactoscope*, à l'aide duquel il croit pouvoir comparer assez exactement la richesse en matières grasses des diverses espèces de lait. Cet instrument consiste en une sorte de lunette, formée de deux tubes concentriques, munis de deux verres parallèles qui se rapprochent jusqu'au contact, ou s'éloignent par le jeu d'un pas de vis très-fin. Un petit entonnoir, placé à la partie supérieure, communique avec l'espace que les deux lames de verre peuvent laisser entre elles ; au côté opposé est adapté un manche qui sert à tenir l'instrument.

Pour faire l'essai, on introduit le lait dans l'entonnoir et l'on écarte les deux verres jusqu'à ce que le liquide entré dans la lunette rende invisible la flamme d'une bougie située à un mètre de distance. L'écartement est indiqué par une graduation gravée dans le sens de la longueur du tube intérieur, et dont le 0 correspond au contact des deux verres. Cet essai est fondé sur la supposition que l'opacité du lait est proportionnelle à la quantité de matière grasse que le lait tient en suspension ; mais cette opacité tient également à la présence de la caséine et probablement aussi au diamètre des globules graisseux. La qualité que l'on veut apprécier par cet essai se rattachant donc à des causes de nature variable, les appréciations ne peuvent avoir aucun caractère de précision.

Il faut le reconnaître, jusqu'à présent on ne possède aucun moyen pratique pour constater avec exactitude et célérité la qualité du lait, et les moyens dont nous venons de parler contribuent plutôt à prévenir la fraude par la crainte qu'ils inspirent qu'à la découvrir d'une manière incontestable.

Cependant, si l'on ne dispose pas encore d'un moyen d'essai immédiatement applicable sur les lieux de vente et les marchés publics, il n'en est pas moins vrai que les établissements qui consomment chaque jour des énormes quantités de lait peuvent non-seulement garantir leurs intérêts vis-à-vis des fournisseurs, mais même rendre la fraude à jamais impossible.

Si, en effet, les administrateurs se préoccupaient non de la quantité d'eau ajoutée, mais de la matière nutritive contenue dans le lait, il est évident que la valeur réelle de ce produit ne se rattacherait désormais qu'à son titre. Si l'on avait donc un procédé assez expéditif pour doser la quantité de fromage (mélange de beurre et de caséine) contenu dans un lait donné, on apprécierait la qualité de ce lait avec une précision que n'atteindront jamais ni le lactodensimètre, ni le lactoscope.

M. Doyère a trouvé un semblable procédé. Nous allons le faire connaître, d'après une leçon professée par ce savant à l'Institut agronomique de Versailles.

On commence par faire deux filtres égaux en poids, très-petits, taillés dans la même feuille de papier sans colle.

On prend avec un tube gradué 10 grammes de lait, qu'on verse dans un verre; on ajoute 40 grammes d'eau, puis une quantité d'acide acétique (4 à 5 gouttes) suffisante pour déterminer la coagulation; on jette le liquide sur un des filtres, et dès que la filtration, qui s'effectue en quelques minutes, est terminée, on déroule le filtre de manière à ne plus le laisser que plié en deux; ensuite on l'introduit dans l'autre filtre sec et plié de même, et on les place tous deux entre des feuilles de papier joseph, où on les dessèche en passant la main dessus et comprimant avec force; quand ils ne mouillent plus le papier joseph, on sépare les deux filtres également humides et on les transporte sur les deux plateaux de la même balance : la différence de poids indique la quantité de fromage contenu dans le lait soumis à l'expérience.

Ce procédé, qui, soit dit en passant, pourrait être d'une grande utilité pour l'art de la fromagerie, acquerrait une très-grande importance si l'on y introduisait deux déterminations qui feraient connaître séparément le beurre et la caséine, c'est-à-dire les deux principes qui font la richesse du lait. Ces deux déterminations sont celles de la densité du lait et de la densité du petit lait : un aréomètre sert à cet objet, et le petit lait est préparé en versant 2 grammes d'acide acétique (densité = 1,03) sur 100 grammes du même lait que les 10 grammes qui ont servi à la détermination du fromage.

Par la formule suivante, dont M. Doyère explique l'origine, on parvient à la connaissance du beurre et de la caséine :

$$X = 0{,}4\,S' - 5{,}4\,(D - D')$$

$$X' = \frac{S' - X}{3}$$

S' = poids du fromage rapporté à 1 gramme de lait.
D = densité du lait.
D' = densité du sérum.
X = beurre.
X' = caséine.

Les procédés qui servent à l'analyse complète du lait sont moins faciles et moins prompts. Comme cette substance est la principale nourriture des enfants et qu'elle occupe une place importante dans l'alimentation générale, on conçoit qu'on se soit très-occupé des moyens de connaître les variations qu'elle peut éprouver.

Nous emprunterons encore à M. Doyère ses procédés analytiques.

Détermination du beurre. — On verse, sur 10 grammes de lait extrait tout au plus depuis dix à douze heures et n'ayant pas subi l'action de l'air, 40 grammes d'acide acétique étendu de son volume d'eau ; on agite et on jette sur un filtre ; on introduit séparément, dans deux capsules pesées, 10 grammes du mélange liquide avant la filtration et 10 grammes du même mélange après la filtration ; on les dessèche à $+110°$ ou $+115°$ dans une petite étuve[1] : la différence de leurs poids exprime le beurre contenu dans le lait soumis à l'analyse.

Ce procédé est fondé sur la propriété qu'a la caséine de se dissoudre dans un excès d'acide acétique.

Détermination de la caséine. — On prépare du petit-lait au moyen de $\frac{1}{50}$ d'acide acétique et on en dessèche 10 grammes à $+115°$: le résidu, rapporté à 1 gramme de lait et soustrait du résidu que laissera une quantité semblable de lait, indiquera la quantité collective de la caséine et du beurre. Comme on connaît déjà ce dernier, on connaît forcément l'autre.

Détermination de l'albumine. — On verse 2 volumes d'alcool à 40° sur 1 volume de petit-lait et on évapore : le résidu ne diffère de celui qui a été obtenu dans la détermination de la caséine

1. M. Doyère obtient très-aisément cette température, en chauffant avec une petite lampe une étuve à doubles parois, qui renferme au lieu d'huile une dissolution faite avec parties égales de chlorure de calcium desséché, et d'eau.

que par de l'albumine de moins ; la différence du poids entre les deux résidus indique donc la quantité de ce dernier principe.

Détermination du sucre de lait. — Le résidu que l'on a obtenu dans la détermination de l'albumine n'est autre chose que le sucre de lait, plus 2 millièmes de matières salines : en retranchant cette quantité du poids du résidu, on aura le poids net du sucre de lait. Une même expérience sert donc à déterminer la proportion de ce dernier produit et à la fois celle de l'albumine.

Détermination des sels. — M. Doyère adopte sans aucune restriction le procédé proposé par M. Boussingault. Ce procédé consiste à placer simplement sur la flamme de la lampe à alcool la capsule en platine dans laquelle on a fait évaporer une quantité connue de lait, et à laisser la calcination se faire spontanément à l'air libre [1].

Par ces moyens, et le plus souvent par la seule connaissance de la caséine, du beurre et des densités, M. Doyère a fait un grand nombre d'analyses de différents laits, analyses dont je vais donner le résumé par des moyennes.

ANALYSES DE DIFFÉRENTES ESPÈCES DE LAIT PAR M. DOYÈRE.

	Vache.	Chèvre.	Brebis.	Lama.	Anesse.	Jument.	Femme.
Beurre......	3,20	4,40	7,50	3,10	1,50	0,55	3,80
Caséine......	3,00	3,50	4,00	3,00	0,60	0,78	0,34
Albumine...	1,20	1,35	1,70	0,90	1,55	1,40	1,30
Lactose (sucre de lait)...	4,30	3,10	4,30	5,60	6,40	5,50	7,00
Sels.........	0,70	0,35	0,90	0,80	0,32	0,40	0,18
Eau.........	87,60	87,30	81,60	86,60	89,63	91,37	87,38
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. D'après les expériences de M. Doyère, il paraitrait que les sels du lait sont dans une proportion presque constante chez une même espèce animale, et dans des proportions très-diverses pour des espèces différentes.

Voici les limites des variations pour les différents laits :

Espèce de lait.	Limites où sont comprises les proportions des matières salines.		
Lait de femme..................	0,0016	......	0,0023
— d'ânesse....................	0,0027	......	0,0035
— de jument..................	0,0034	......	0,0047
— de vache..................	0,0064	......	0,0088

Comme il peut être utile de connaître les variations que chaque lait peut présenter dans les proportions de ses principes immédiats, je vais réunir dans le tableau suivant les *maxima* et les *minima* de chacun d'eux pour chaque espèce de lait.

	Vache.		Chèvre.		Brebis.		Lama.		Anesse.		Jument.		Femme.	
	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.
Beurre...	5,40	1,45	5,10	3,15	...	...	...	...	1,72	0,30	1,70	0,05	7,60	0,50
Caséine..	4,30	1,90	4,00	2,00	...	...	...	...	0,85	0,10	1,00	0,35	0,85	0,00
Albumine	1,50	1,09	3,35	0,50	...	...	...	...	2,05	0,92	1,90	1,17	1,90	0,60
Lactose. .	5,25	3,90	3,90	2,70	...	...	...	...	7,30	5,90	6,70	3,10	8,20	5,90
Sels.....	0,88	0,65	0,40	0,30	...	...	...	...	0,35	0,27	0,47	0,36	0,23	0,16

Il résulte de ce tableau que le lait de brebis est le plus riche en beurre et en matières azotées : par conséquent, c'est celui qui contient le plus de matières alimentaires.

On remarquera aussi que le lait de la femme ne renferme que peu de caséine. D'après M. Doyère, il faut attribuer à cette circonstance la prétendue difficulté que l'on rencontre lorsqu'on veut faire coaguler cette espèce de lait. En effet, s'il ne renferme presque pas de caséine, il est évident que lorsqu'on y versera de l'acide acétique ou de la présure, etc., etc., son épaississement sera très-peu sensible. Cependant, du lait de femme, auquel on aurait ajouté un peu d'acide acétique, passe très-limpide à travers le papier, surtout si celui-ci est à plusieurs doubles.

On voit, par ces analyses, qu'il n'est pas possible de faire avec du lait de vache quelque chose qui ressemble à du lait de femme, et lors même qu'on ajouterait de l'eau au premier de ces deux laits, il ne resterait pas moins relativement très-riche en caséine, substance dont l'action sur les organes de la digestion doit être très-différente de celle qu'exerce l'albumine. En effet, la caséine se coagule instantanément par l'action de très-faibles proportions de tous les acides qu'elle rencontre dans l'économie, et elle ne se redissout que par de grands excès de ces mêmes acides ; l'albumine, au contraire, n'est coagulable ni par les acides, ni par les sucs propres que sécrète l'estomac : il en résulte que la première de ces deux substances doit être plus difficile à digérer que la seconde, ce qui, du reste, est confirmé par l'expérience de tous les jours.

C'est donc méconnaître les vues de la nature que de faire ingérer aux enfants, dès les premiers jours de leur naissance, des *bouillies* préparées avec du lait ordinaire et des farines : ces matières ne peuvent que fatiguer leur faible estomac et altérer plus ou moins profondément leur santé.

Le lait qui offre avec celui de la femme la plus grande ressemblance est le lait d'ânesse; tous les deux renferment très-peu de caséine et de fortes quantités de lactose : voilà peut-être le secret de leur influence salutaire dans certaines maladies. M Doyère observe qu'on rendrait ces deux laits presque identiques si l'on n'administrait aux malades que le lait d'ânesse provenant de la seconde moitié ou du troisième tiers d'une traite ; de cette manière, ce lait deviendrait riche en beurre, car on sait que le lait qui sort le dernier de la mamelle renferme toujours plus de matière grasse : or, la seule différence qui sépare le lait de femme du lait d'ânesse est précisément la proportion du beurre ; effacez cette différence en introduisant un peu de cette substance dans le lait d'ânesse, et vous ne pourrez plus le distinguer de celui de la femme[1].

Le lait de vache présente parfois au bout de plusieurs jours une modification dans sa couleur. Tantôt il devient bleu, tantôt il devient jaune. Dans le lait bleu, M. Fuchs a observé le *vibrio-cyanogénus*, et dans le second le *vibrio-xanthogénus :* infusoires incolores qui jouissent de la singulière propriété de communiquer à toute espèce de lait, l'un une teinte bleue, l'autre une teinte jaune. Leur apparition paraît tenir à un état particulier du lait : car dans une même étable et avec le même régime, certaines vaches seulement donnent un lait où le phénomène se manifeste. On a cru observer que l'emploi du sel marin prévient ces accidents.

Les vaches sont sujettes à une maladie connue sous le nom de *cocotte*. Leur lait est alors moins fluide : examiné au microscope, il présente toujours des globules agglutinés mûriformes, muqueux ou purulents : traité par l'ammoniaque il devient visqueux : enfin, il entre promptement en putréfaction.

D'après les analyses de M. Simon, la différence la plus remarquable que l'on trouve sous le rapport de la composition, entre le

1. M. Doyère après avoir fait remarquer que si le lait de femme est un des laits les plus riches en beurre, il est aussi un de ceux où ce principe offre les plus grands écarts. Il cite l'exemple d'une nourrice de 45 ans, dont le lait, dans les conditions normales renfermait en moyenne 7,5 p. % de beurre, et n'en renfermait plus que 5 p. % sous un régime misérable, et seulement 4 lorsqu'en se nourrissant bien, elle sortait des bornes de la tempérance.

lait ordinaire et le lait d'une vache malade de cocotte, consiste en ce que ce dernier renferme très-peu de lactose. Au reste on n'a jamais observé que l'usage d'un pareil lait ait occasionné des inconvénients.

Le lait provenant des vaches affectées d'une certaine maladie des sabots a été le sujet de recherches de la part de M. Herberger. Ce savant a trouvé, que dans la première phase de la maladie, le lait reste alcalin, mais la présure le coagule incomplétement, et les globules butyreux tendent à se rassembler. Dans la deuxième phase, il continue à mal réagir à l'action coagulante de la présure, il est visqueux et a une odeur et une saveur putrides et désagréables.

Nous venons de considérer le lait dans son ensemble, nous allons l'examiner sous le rapport de ses principes immédiats.

On sait que le lait se compose essentiellement de lactose, de beurre, d'albumine et de caséine. Les trois premières substances nous sont connues (XXIIe, XXVe et XXXIIe *leçons*) ; quant à la dernière, nous n'avons guère fait que l'entrevoir, lorsque nous nous sommes occupés des principes protéiques de la graine ; nous en ferons aujourd'hui le sujet d'une étude plus approfondie.

Le précipité que les acides déterminent dans le lait est de la *caséine*, rendue impure par son association avec le beurre et avec une certaine portion de l'acide précipitant.

On purifie la *caséine* brute par le procédé suivant, que l'on doit à M. Rochleder. On pétrit à plusieurs reprises dans l'eau pure la caséine précipitée du lait chaud par l'acide sulfurique, puis on la traite à froid par une dissolution concentrée de carbonate de soude, jusqu'à ce que la masse prenne l'aspect d'une liqueur trouble et sirupeuse. Cette dissolution est abandonnée à une température de + 20° pour que le beurre vienne se réunir à la surface. On retire avec un siphon le liquide qui se trouve sous la couche butyreuse, et l'on y verse de l'acide sulfurique étendu. On fait bouillir le nouveau précipité avec de l'eau qui en dissout une partie, et qu'elle abandonne si l'on y verse un peu de carbonate de soude. On réunit la caséine sur un filtre, on la lave, on la sèche, et enfin on la traite successivement avec de l'alcool et de l'éther pour lui enlever le reste des matières grasses [1].

La caséine ainsi préparée, est une substance blanche, pulvérulente, inodore, sans saveur, à peine soluble dans l'eau, et

1. Il est évident que la caséine préparée par ce procédé doit contenir un peu d'albumine.

rougissant le papier bleu de tournesol. Cette dernière propriété explique comment la caséine fait disparaître la réaction alcaline des phosphates, et des carbonates de soude et de potasse. Il est à remarquer, que malgré sa nature acide, la caséine ne déplace pas à froid l'acide carbonique, même celui des bicarbonates.

Nous savons déjà que la composition centésimale de la caséine est la même que celle de l'albumine (XXIIe *leçon*, pag. 25).

Lorsqu'on évapore une dissolution de caséine obtenue à l'aide d'un acide ou d'un alcali, il se forme à la surface du liquide une pellicule blanche dont la composition n'est pas bien connue. C'est cette même pellicule qui apparaît à la surface du lait quand on le chauffe, et qu'on désigne sous le nom de *frangipane.*

La caséine se dissout facilement dans les alcalis caustiques ou carbonatés; elle est précipitée de ses dissolutions par tous les acides, à l'exception des acides carbonique, phosphorique et pyrophosphorique. Digérée à chaud dans la potasse caustique, elle se transforme en *protéine :* bouillie avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle produit une dissolution bleue. Ces deux dernières réactions sont communes à tous les corps albuminoïdes.

Abandonnée à elle-même, la caséine s'altère et donne naissance à plusieurs produits de putréfaction, parmi lesquels on trouve la *leucine* (*aposépédine*, *oxyde caséique*). Cette substance se présente sous forme de paillettes blanches solubles dans l'eau et l'alcool. Son insolubilité dans l'éther sert à la distinguer de la cholestérine avec laquelle on pourrait la confondre.

La leucine se combine directement avec les oxacides et les hydracides sans déterminer aucun dégagement d'eau. Elle se comporte donc comme l'ammoniaque et les alcaloïdes (XXXIe *leçon*, p. 325). Sa formule, ainsi que nous l'avons déjà dit ailleurs, est $C^{12}H^{13}AzO^4$.

D'après ce qui précède il est évident que la caséine qui est presque complétement insoluble dans l'eau n'est en grande partie dissoute dans le lait qu'à la faveur d'un alcali : en grande partie, disons-nous, car une certaine portion n'y est que suspendue, et forme émulsion. Le lait filtré n'est point limpide, et cependant, d'après M. Doyère, on n'y trouve pas de globules butyreux. L'aspect émulsif du lait filtré ne tient donc pas seulement à la présence de la matière grasse, mais encore à celle de la caséine.

Par sa nature azotée, la caséine joue un rôle considérable dans l'alimentation. C'est par elle et par l'albumine que le lait fournit aux tissus animaux les éléments nécessaires pour se développer,

comme il fournit par ses sels [1] à la charpente osseuse les moyens d'augmenter de volume, et à l'économie générale, par son beurre et son sucre, une partie de la chaleur indispensable à la vie.

A côté des services que rend la caséine comme substance alimentaire, il en est d'autres plus modestes, mais fort intéressants encore pour le chimiste : telle est la part qu'elle prend dans les laboratoires, en jouant le rôle de ferment, à la fabrication des *acides lactique* et *butyrique.*

Nous terminerons l'histoire chimique de la caséine en parlant de ces deux acides.

On prépare de grandes quantités d'*acide lactique* et d'*acide butyrique* en dissolvant 3 kilogrammes de sucre et 15 grammes d'acide tartrique dans 13 kilogrammes d'eau bouillante, puis on ajoute à la dissolution 1500 grammes de craie et du fromage putréfié délayé dans du lait caillé ; ce mélange, exposé à une température de + 30° à + 35° et agité de temps en temps, se solidifie presqu'en entier au bout de huit à dix jours : alors on le fait bouillir pendant une demi-heure avec 10 litres d'eau, à laquelle on a ajouté 15 grammes de chaux vive ; on filtre le liquide, on l'évapore à consistance de sirop et on l'abandonne à lui-même : au bout de quelque temps, il se forme du lactate de chaux cristallisé ; on dissout ce sel dans 2 ½ fois son poids d'eau bouillante, et on ajoute à la dissolution 100 grammes d'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. De cette manière, toute la chaux se dépose sous forme de sulfate, et l'*acide lactique* devient libre ; on filtre la liqueur acide et on la fait bouillir avec du carbonate de zinc pour qu'il se forme du sulfate et du lactate de ce métal : ce dernier sel se dépose en partie par le refroidissement et en partie par l'évaporation des eaux mères.

Le lactate de zinc, purifié par une seconde cristallisation et soumis à l'action du gaz sulfhydrique, donne l'*acide lactique pur.*

La matière qui est restée sur le filtre, et de laquelle on a extrait d'abord le lactate de chaux, donne de l'*acide butyrique* si on l'expose de nouveau à la température de + 35°. En effet, peu à peu elle entre en fermentation et se liquéfie ; au bout de cinq à

1. **Sels minéraux contenus dans le lait :**

Phosphates { de soude / de magnésie. / de chaux. / de peroxyde de fer.

Chlorures { de potassium. / de sodium.

Soude combinée avec la caséine.

six semaines, tout phénomène cesse et la transformation est complète : alors on étend la liqueur avec son poids d'eau et l'on y ajoute 4 kilogrammes de carbonate de soude ; la chaux précipite à l'état de carbonate, et le liquide ne renferme plus que du butyrate de soude ; on filtre, on évapore la liqueur filtrée jusqu'à ce que son volume soit réduit à 4 litres, puis on y ajoute 3 kilogrammes d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau : la masse se sépare en deux couches, dont la supérieure est formée d'acide butyrique ; on l'enlève, on la met en contact avec du chlorure de calcium, puis on la distille. En opérant ainsi, on peut obtenir environ 1 kilogramme d'*acide butyrique pur*.

Le procédé que nous venons de décrire est dû à MM. Pelouze et Gelis.

MM. Boutron et Fremy ont fait connaître un procédé beaucoup moins repoussant pour préparer seulement l'*acide lactique*. On fait fermenter à + 25° ou à + 30° un mélange de 2 litres de lait écrémé, de 250 grammes de glucose ou d'amidon et de 200 grammes de craie.

Il se forme ainsi de l'acide lactique, que la craie sature au fur et à mesure qu'il se produit. Dix à douze jours suffisent pour que la fermentation soit terminée. La liqueur, évaporée à consistance sirupeuse, laisse déposer, au bout de quelque temps, du lactate de chaux cristallisé.

L'*acide lactique* ne cristallise jamais ; amené à son plus grand état de concentration dans le vide, il se présente sous forme d'un liquide sirupeux incolore, doué d'une grande acidité, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa densité est 1,22.

Bien que la formule que l'on applique le plus communément à l'acide lactique soit $C^6H^5O^5,HO$, c'est-à-dire celle d'un acide monoatomique, néanmoins cet acide doit être considéré comme biatomique : par conséquent, sa véritable formule sera



$$C^{12}H^{10}O^{10}, 2HO.$$

En effet, à + 130°, il perd de l'eau et devient acide lactique anhydre ($C^{12}H^{10}O^{10}$). Il n'y a que les acides organiques biatomiques qui deviennent anhydres par l'action directe de la chaleur. A + 250°, il abandonne de nouvelle eau et se transforme en un corps cristallisé que l'on désigne sous le nom de *lactide* ($C^{12}H^8O^8$).

La lactide et l'acide lactique anhydre, laissés longtemps en contact avec l'eau, se transforment de nouveau en acide lactique ordinaire ; ils absorbent le gaz ammoniac et donnent naissance à deux amides. La lactide donne la *lactamide* (amide neutre).



$$\underset{\text{Lactamide.}}{C^{12}H^{14}Az^{2}O^{8}} = \begin{cases} C^{12}H^{8}O^{8} = \text{lactide.} \\ 2\,H^{3}Az = \text{ammoniaque.} \end{cases}$$

L'acide lactique anhydre donne l'*acide lactamique* (amide acide).



$$\underset{\text{Acide lactamique.}}{C^{12}H^{13}Az\,O^{10}} = \begin{cases} C^{12}H^{10}O^{10} = \text{acide lactique anhydre.} \\ H^{3}Az = \text{ammoniaque.} \end{cases}$$

Versé en petite quantité dans le lait, l'acide lactique en détermine la coagulation : aussi le lait caillé naturellement est-il toujours acide. Cet acide est très-répandu dans l'économie animale. On le trouve à l'état libre ou combiné dans les muscles, dans le sang, l'urine, le suc gastrique, le jaune d'œuf ; on le trouve aussi dans presque tous les sucs végétaux ; cependant l'acide lactique ne préexiste pas dans les plantes ; si l'on en trouve dans leurs sucs, c'est par suite de l'action que les principes albuminoïdes de ces sucs exercent sur les principes sucrés.

La principale application de l'acide lactique consiste dans la préparation des lactates, dont plusieurs sont employés en médecine : le *lactate de protoxyde de fer*, entre autres, est d'un usage assez fréquent pour combattre la chlorose. On prépare ce sel en versant de l'alcool dans un mélange formé de deux dissolutions, dont une de lactate d'ammoniaque, l'autre de protochlorure de fer. On peut aussi le préparer en faisant digérer de la limaille de fer dans de l'acide lactique, ou bien en décomposant le lactate de barite par le protosulfate de fer ; après avoir séparé le sulfate de barite, on verse de l'alcool dans la liqueur : le lactate de fer se dépose sous forme d'aiguilles jaunes.

Ce sel est hydraté et sa formule est $(FeO)^{2}, C^{12}H^{10}O^{10} + 6\,aq.$

Les lactates alcalins sont très-déliquescents et difficilement cristallisables ; les autres lactates cristallisent facilement et sont tous hydratés, même celui d'argent.

Comme l'acide lactique dissout le phosphate de chaux, on a cherché à utiliser cette propriété pour dissoudre certains calculs de la vessie.

L'*acide butyrique* est un liquide incolore, d'une odeur qui rappelle à la fois celle de l'acide acétique et du beurre fort ; il a une saveur acide et brûlante ; il bout à $+ 164°$; sa densité est 0,963 ; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois ; il attaque et désorganise la peau comme les acides les plus énergiques, et il possède la singulière propriété de dissoudre certains corps gras neutres, tels que le suif, l'axonge et les huiles ; sa formule est

$C^8 H^7 O^3$, HO. Cet acide peut échanger deux et quatre molécules de son hydrogène contre une quantité équivalente de chlore : on aura alors l'*acide bichlorobutyrique* ($C^8 H^5 Cl^2 O^3$, HO) et l'*acide quadrichlorobutyrique* ($C^8 H^3 Cl^4 O^3$, HO).

Presque tous les butyrates sont cristallisables et ont la propriété de manifester un mouvement gyratoire très-prononcé lorsqu'on les met à la surface de l'eau. Ces sels, ainsi que l'acide butyrique, ne sont l'objet d'aucune application importante.

Pour terminer l'histoire du lait, il nous reste à parler de la fabrication du *beurre* et du *fromage*.

On sait qu'on ne peut pas enlever au lait normal son principe gras par la simple action de l'éther. On n'y parvient qu'après avoir ajouté au lait quelques gouttes d'acide acétique concentré, et après avoir porté le mélange à l'ébullition. Ce fait prouve que les globules graisseux du lait ne flottent pas entièrement libres dans la masse liquide, comme cela a lieu dans les émulsions, et qu'ils sont enfermés dans une membrane probablement analogue à celle des tissus adipeux. S'il en était autrement, on ne pourrait les réunir sur un filtre et les séparer de tous les autres principes qui les accompagnent dans le lait, en saturant celui-ci de sel marin ou de sulfate de soude[1].

Les globules graisseux du lait sont donc revêtus d'une enveloppe, et ils ne constituent le *beurre* que lorsqu'ils sont soudés entre eux. On les soude ordinairement par une opération que l'on appelle le *barattage* et que l'on exécute au moyen d'un instrument qui porte le nom de *baratte*.

Les *barattes* ont des formes qui varient suivant les contrées et la quantité du beurre qu'elles doivent fournir. En général, elles sont en bois et ont l'aspect d'un baril ou tonneau; quelquefois elles ressemblent à un cône tronqué, quelquefois à une pyramide quadrangulaire, souvent à une roue.

Il serait trop long de vous parler de toutes ces différentes barattes; je vous dirai seulement qu'elles peuvent être divisées en deux groupes.

1. Voici comment MM. Robin et Verdeil s'expriment à cet égard dans leur traité de chimie anatomique et physiologique :

« Ces globules (*du beurre*) sont demi-solides, ou presque solides dans le lait de « vache..... C'est à cette consistance qu'ils doivent la propriété de ne pas se fondre « les uns avec les autres quand ils se touchent, et non à l'existence d'une prétendue « paroi qui n'existe pas..... ce qui montre encore l'absence de cette enveloppe, c'est « que dans le lait de vache bouillant, les globules, devenus liquides par la chaleur, « reprennent leur sphéricité comme des gouttes de liquide, et de plus se réunissent « avec la plus grande facilité, spontanément pendant l'ébullition, en grandes gouttes, « et peuvent atteindre depuis 0mm,030 jusqu'à 0mm,200 en diamètre. »

Au premier appartiennent toutes celles qui restent immobiles pendant la fabrication du beurre et dont l'axe seul est mis en mouvement : la *baratte ordinaire* qu'on trouve dans toutes les petites exploitations en est un exemple.

Le second groupe comprend celles qui tournent avec leur axe. La *baratte normande*, qui est si répandue, appartient à ce groupe.

J'entrerai dans quelques détails sur les deux appareils que j'ai cités, parce qu'ils sont les plus employés.

La *baratte ordinaire*, qu'on nomme aussi *beurrière*, *baratte à pompe*, *seréne*, etc., etc, consiste en un vase de tonnellerie fait en chêne, en sapin ou autre bois, de 80 centimètres à 1 mètre de



Fig. 102.

hauteur sur 16, 22 ou 28 centimètres de grosseur, en forme de cône tronqué ou de baril (fig. 102).

On peut la fermer avec une rondelle plane AA, ou une sébile de bois percée d'un trou assez grand pour permettre à un bâton BB de 1,66 à 2 mètres de longueur d'y glisser avec facilité.

Ce bâton, qu'on appelle *batte-beurre*, *baraton* ou *piston*, porte à sa partie inférieure un disque de bois CC peu épais, souvent percé de trous destinés à diviser la crème et à donner passage au lait de beurre. C'est en élevant et en baissant, par un mouvement alternatif, ce piston dans la crème ou le lait, qu'on parvient à former le beurre.

La baratte dont on se sert dans la Normandie, notamment dans le pays de Bray, dans les Pays-Bas et dans plusieurs contrées de

l'Allemagne, a la forme d'un baril, ayant en général 1 mètre de longueur sur 82 centimètres de diamètre (fig. 103).

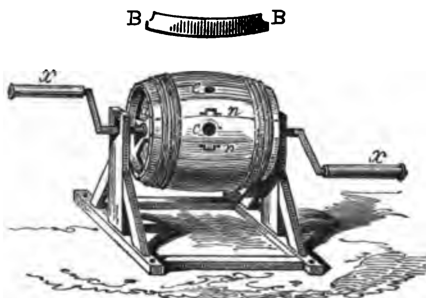


Fig. 103.

Ce baril porte à l'extérieur sur ses deux fonds des croisillons en fer *a*, sur lesquels sont fixées deux manivelles *xx* assez longues pour que plusieurs personnes puissent y travailler ; elles reposent sur les deux hauteurs d'un chevalet. L'intérieur de l'appareil est garni de trois à quatre planchettes BB, de 11 centimètres de hauteur, attachées à des douves opposées du baril et distribuées symétriquement dans le sens de la longueur : elles sont destinées à tourmenter la crème et à l'empêcher de rester au fond du baril pendant qu'il tourne. On introduit la crème, et on retire le beurre par l'ouverture *c*, que l'on ferme avec un bondon garni d'une toile très-propre, et par-dessus lequel on passe une cheville de fer qui entre de force dans deux gâches *nn* fixées au baril. Le *petit-lait*, le *baratté*, ou le *babeurre* sort par le trou *e* qui est garni d'un bouchon de bois.

Pour se servir de cette baratte on verse la crème par l'ouverture *c*, qu'on referme avec soin : on tourne le baril avec une vitesse de 30 à 35 tours par minute. La plus grande partie du beurre est préparée avec la crème qui se forme à la surface du lait lorsqu'il est abandonné au repos : il y a peu de beurre qui soit fabriqué directement avec du lait.

Plusieurs conditions sont nécessaires pour que la crème donne un produit de bonne qualité. Il importe d'abord qu'elle se sépare autant que possible, à une température de + 10° à + 12°, d'un lait provenant d'une vache saine qui aurait vélé depuis quatre mois : il faut en outre que le lait ne s'aigrisse pas pendant la sépa-

ration de la crème; condition difficile à réaliser, mais que l'on favorise néanmoins en ajoutant au lait une faible quantité de carbonate de soude.

M. Villeroy a observé que lorsqu'on mêle 1 p. °/₀ de carbonate de soude au lait, toutes les parties butyreuses se séparent rapidement et aussi complétement que possible. Le liquide qui se trouve sous la crème conserve encore pendant plusieurs jours sa fluidité, et à peine peut-on, à l'aide du microscope, y apercevoir quelques petits globules de graisse. Dans les chaleurs de l'été il peut être nécessaire d'employer 1 ½ p. °/₀ de carbonate de soude. Il importe encore que la crème soit fraîche ou jeune lorsqu'on l'introduit dans la baratte : ce n'est qu'en observant cette règle que la Normandie, la Bretagne, la Hollande, etc., etc., fabriquent des beurres si savoureux et si fins. En général la crème, dans les temps chauds, ne doit pas rester plus de vingt-quatre heures, et en hiver, par une température modérée, plus de deux à trois jours sans être battue.

L'époque du jour que l'on doit préférer pour le battage de la crème est, pendant l'été, le matin de bonne heure ou le soir, et en hiver vers le milieu du jour.

La température la plus favorable est de + 11° à + 12° centigrades. Le beurre obtenu à + 18° est mou et spongieux : au surplus, il est moins abondant. Il faut dire, toutefois, que pendant le battage la température de la crème s'élève de deux degrés, et que par conséquent, dans les conditions les plus soignées, le beurre se forme à + 14°.

Pour obtenir en été la température nécessaire à la bonne séparation du beurre, on introduit dans la baratte 15 à 20 litres d'eau fraîche qu'on y laisse séjourner une heure, et qu'on retire avant d'y verser la crème. Pendant le battage on plonge la baratte dans l'eau fraîche, ou bien on y applique des linges mouillés, ou l'on y introduit de la glace.

En hiver, et pendant le temps des gelées, on enveloppe la baratte avec une couverture chaude, ou avec un linge trempé dans l'eau tiède : on ajoute quelquefois à la crème un peu de lait chaud, ou bien l'on plonge la baratte dans l'eau tiède; enfin, on peut approcher la baratte à quelque distance du foyer, ou encore, comme on pratique à la Prévalaye, y introduire un vase rempli d'eau chaude.

En général les barattes, quelle que soit leur forme, ne doivent jamais contenir au delà de la moitié de leur capacité. Le battage doit se faire par un mouvement modéré, uniforme et non interrompu. Si le mouvement de la crème est irrégulier, le beurre se

divise de nouveau dans la portion liquide (*babeurre*, *lait de crème*); s'il est violent ou trop accéléré, le beurre acquiert une saveur désagréable, et surtout pendant l'été, il perd de sa couleur, de son goût et de sa consistance.

On reconnaît que le travail marche bien au son que rend le battage. D'abord, dans les barattes ordinaires, ce son est grave, sourd et profond, ensuite il devient fort, sec et plus éclatant : c'est le signe que le beurre commence à se former. Dans les barattes tournantes, on reconnaît que le beurre se forme au son que rendent les grains ou petites masses qui tombent sur le fond.

Le temps pendant lequel il faut battre la crème varie suivant la saison, la forme de la baratte, et beaucoup d'autres circonstances. En été, dans la baratte ordinaire, il suffit d'une demi-heure à trois quarts d'heure; en hiver il faut quelquefois plus d'une demi-journée. Dans les barattes où l'on prépare jusqu'à 100 livres de beurre à la fois, une heure en été, et plusieurs heures en hiver sont nécessaires à l'achèvement complet de l'opération.

Il arrive parfois que le beurre ne peut pas se former. On évite cet inconvénient soit en abaissant ou en élevant la température de la crème, suivant la saison, ou bien encore en introduisant dans la baratte un peu de crème acide, un peu de jus de citron, ou de présure, ou d'eau-de-vie; quelque chose, en un mot[1], qui puisse déterminer un commencement de coagulation de la partie caséeuse de la crème.

Cette circonstance a fait dire à des praticiens que, pour obtenir du beurre, il est nécessaire qu'il y ait déjà un commencement d'acidité, et que si on ne laisse pas aigrir le lait avant de l'écrémer on doit laisser aigrir la crème avant de la baratter.

Ces axiomes, qui peuvent avoir quelque valeur lorsqu'il s'agit de beurre ordinaire, n'en ont aucune s'il s'agit de beurre de première qualité. La crème provenant d'un lait aigri donnera toujours un beurre inférieur; et le beurre provenant d'une crème acide, outre son infériorité pour ce qui a rapport aux qualités organoleptiques, se conservera très-peu de temps.

Lorsque le beurre sort de la baratte, il renferme une certaine quantité de ce que l'on appelle *lait de beurre* : l'opération qui a pour but de l'en séparer s'appelle *délaitage*.

On procède généralement au *délaitage* en pétrissant le beurre dans l'eau, et en renouvelant celle-ci jusqu'à ce qu'elle reste limpide et claire. On pétrit généralement avec les mains; mais les plus soigneux pétrissent avec des rouleaux, des cuillères plates ou des battoires en bois. La chaleur de la main donne toujours au beurre un aspect gras et huileux.

Le délaitage à l'eau peut se faire dans les barattes mêmes, et, sous ce rapport, celles qui tournent ont un avantage marqué, car, pour y opérer un bon délaitage, il suffit d'y introduire de l'eau fraîche, de les faire tourner, et de répéter cette manœuvre jusqu'à trois et quatre fois. En tout cas il ne faut pas oublier que le beurre trop lavé perd son parfum, et que celui qui doit être consommé frais n'est que plus agréable au goût s'il contient un peu de lait de beurre.

Dans quelques contrées, et spécialement en Bretagne, on pratique le délaitage sans eau. Cette opération consiste à déposer le beurre dans une terrine ou dans un plat, et à le pétrir avec un écrémoir, une cuillère, un bâton ou un rouleau. Bien que ce procédé paraisse très-simple, il exige néanmoins, pour être bien exécuté, beaucoup de dextérité et d'habitude, car le beurre non entièrement délaité se détériore rapidement; trop fatigué il devient visqueux et gluant.

A la Prévalaye le beurre, au sortir de la baratte, est coupé en lames très-minces avec une cuillère plate qu'on trempe souvent dans l'eau pour que le beurre ne s'y attache pas : on le manie et remanie sur des vaisseaux de bois mouillés et comparables à des cônes aplatis. Les beurrières les tiennent à la main gauche tandis qu'elles laminent, battent, tournent en tous sens le beurre de la main droite ; puis elles le salent faiblement et lui donnent la forme adoptée.

Nous avons dit que tout le beurre n'est pas fabriqué exclusivement avec de la crème. Dans quelques localités on en fait avec du lait frais. Le célèbre beurre de la Prévalaye est préparé par ce dernier procédé; mais il est cher parce qu'il est moins abondant et qu'il s'altère vite.

Dans quelques parties du nord de l'Allemagne, au sud de Rotterdam, en Belgique, dans plusieurs comtés de la Grande-Bretagne, on fait le beurre en battant la crème et le *caillé*. Mais, toutes choses égales d'ailleurs, le beurre ainsi préparé est toujours de qualité inférieure.

Dans les comtés anglais de Somerset, Cornwall et Devon, on bat la crème bouillie; et, à ce qu'on assure, le beurre est abondant et de bonne qualité.

Enfin, on peut préparer du beurre tout en se passant du battage, et par conséquent des barattes. Telle est la méthode que l'on suit en Amérique, et qu'on commence à pratiquer dans plusieurs localités de la Normandie et du Berry. Voici la description du procédé.

Quand la crème est levée par-dessus les pots, on la met dans un sac de toile, ni trop fine, ni trop épaisse; on lie le sac et on

l'enterre à la profondeur de 40 à 50 centimètres. Après 25 heures on retire la crème, qui est alors fort dure ; on l'écrase avec un pilon, et on verse un demi-verre d'eau. Le beurre se sépare aussitôt du petit-lait. Si on a une grande quantité de crème, il faut laisser celle-ci en terre plus de 25 heures. En hiver, lorsque la terre est gelée, l'opération se fait dans une cave avec du sable. On prétend que ce procédé si simple ne manque jamais son effet, et que le produit est excellent et copieux tout à la fois.

Le beurre bien préparé doit avoir une belle couleur jaune[1], une odeur légèrement aromatique, une saveur douce et délicate, difficile à déterminer, mais toujours agréable. Son aspect doit être mat, sa consistance moyenne, sa pâte fine, se laissant couper nettement en lames minces.

Les causes qui influent sur les qualités du beurre sont si variées qu'il est difficile de les reconnaître toutes. Celles qui paraissent exercer une influence marquée sont l'état de santé, la nature des vaches, leur nourriture, le climat, la qualité du lait et de la crème, et le mode de fabrication.

Il y a des races de vaches qui paraissent privilégiées pour donner un excellent lait, et par conséquent un excellent beurre. Mais ces mêmes vaches, soit par une altération insensible de leur santé, soit par l'influence de causes qui passent inaperçues, donnent quelquefois des produits inférieurs.

Dans tous les cas, il faut choisir les animaux reconnus pour donner à la fois des produits abondants et délicats, et leur prodiguer tous les soins convenables.

On a attaché une grande importance à la nature des pâturages, bien qu'on ne soit pas encore parvenu à préciser les espèces de plantes qui conviennent le mieux aux vaches laitières. Il est probable que si certains aliments influent sur le goût de la graisse et de la viande, à plus forte raison ils doivent faire sentir leur action sur le lait. Depuis que le *turneps* est devenu en Angleterre la base de l'alimentation des bestiaux, la détérioration du beurre fabriqué dans cette contrée a été reconnue d'une manière évidente ; d'ailleurs, ne sait-on pas que le beurre de printemps ou de

1. Telle est la couleur en effet qu'ont les beurres fournis pendant le printemps, par des vaches en bonne santé, nourries dans de bons pâturages ; ce qui n'empêche pas que certains beurres excellents d'ailleurs, soient tout à fait blancs : cela peut dépendre du pays, de la saison, et même des animaux.

L'habitude d'associer à la couleur du beurre l'idée de bonne qualité a obligé les fabricants à recourir à des artifices, lorsque la nature leur fait défaut. Pour jaunir le beurre pâle, on se sert du suc de *fleur de souci*, de décoction de *rocou*, de *jus de carottes*, d'*infusé de safran*, etc., etc.

mai, c'est-à-dire de l'époque où les plantes sont encore tendres et juteuses, est le plus substantiel et le plus aromatique de toute l'année? Toutefois, par le seul fait de la différence d'alimentation, on expliquerait difficilement les différences de qualité du beurre, d'autant plus que toutes les vaches à qui on donne la même nourriture ne produisent pas à beaucoup près le même lait[1].

On croit que les plantes des prairies naturelles, la spergule, les feuilles de maïs, les carottes, constituent la nourriture qui convient le mieux aux vaches laitières. On blâme les feuilles avariées, le choux, les fanes de pommes de terre, les oignons, l'ail, les poireaux, les cosses des pois verts, le trèfle blanc, la luzerne, les herbes des prairies artificielles, les renoncules, toutes les plantes âcres et les fourrages avariés.

Dans les environs de Rennes, par exemple, où se fabrique le beurre de la Prévalaye, on a observé que les fleurs de châtaignier, dont les vaches sont très-avides, donnent au lait et au beurre un goût détestable.

Depuis longtemps, on sait que les marrons d'Inde, l'absinthe, les feuilles d'artichaut, le laitron des Alpes, les feuilles des arbres lorsqu'elles tombent dans l'arrière-saison, donnent au lait une saveur amère; on sait également que la prêle fluviale lui ôte son goût, etc., etc. Il est évident que des laits de cette nature ne pourront jamais donner de bon beurre.

La bonne qualité du lait est donc une des conditions dont on doit le plus se préoccuper. Enfin, les soins, l'intelligence et la propreté semblent jouer un rôle très-important dans la fabrica-

1. Un agriculteur distingué a fait dans ces derniers temps des observations sur deux vaches, dans le but de connaître les effets de quelques espèces de fourrages sur la production du lait. Le lait et le beurre produits par ces animaux, la nourriture qu'ils ont consommée, ont été notés scrupuleusement pendant trois mois et demi. Le tableau suivant représente les quantités de lait et de beurre obtenues par les différents aliments pendant une série de cinq jours.

Genre de nourriture donnée.	Produit en lait.		Produit en beurre.
Herbe des prés.................	114	....	3,5
Orge.........................	107	....	3,4
Orge germée...................	112	....	3,2
Orge, et orge germée...........	107	....	3,2
Orge, et graine de lin...........	108	....	3,4
Fèves.........................	108	....	3,7

Ce résultat démontre que l'herbe de prairie, quoique ne contenant pas de graisse proprement dite, mais seulement une matière verte, cireuse, soluble dans l'éther, a fourni la plus grande quantité de lait, et à peu près aussi la plus forte proportion de beurre. On voit ensuite que les fèves, où la graisse est relativement peu abondante, sont les aliments dont on a retiré le plus de beurre. (Voir *Belgique industrielle,* 13 juillet 1851.)

tion du beurre. On voit souvent qu'une métairie qui n'a jamais produit que du beurre médiocre, en a donné d'excellent dès qu'il y est entré une bonne beurrière. On ne fera jamais de bon beurre dans une laiterie malpropre.

On conçoit, du reste, l'importance de la propreté. Le beurre s'altérant avec une grande facilité, le contact des matières qui jouent le rôle de ferment (telles sont les impuretés de nature animale) ne peut que lui être défavorable. Le plus léger commencement de fermentation suffit pour lui donner ce goût que nous qualifions de rance et qui provient de la mise en liberté d'une faible proportion d'acide butyrique.

Le défaut[1] de la rancidité est irréparable ; tous les moyens proposés pour la combattre sont impuissants[2]. Il en est à peu près de même de tous les défauts qui proviennent d'une mauvaise préparation. Comment, en effet, pourrait-on corriger un beurre qui serait amer ou qui aurait un goût désagréable quelconque, quoique non ranci? comment améliorerait-on un beurre fromageux ou qui aurait le goût de la graisse, ou qui serait visqueux?

Il importe donc de prévenir ces défauts par une préparation soignée ou par une conservation bien entendue.

Pour conserver au beurre frais toutes ses qualités pendant quelques jours, il faut le garder dans une glacière et le couvrir d'un linge blanc (de lessive et non de chlore) constamment humide.

En général, les moyens de conservation les plus usités tendent à paralyser l'action du lait de beurre. Ce liquide, contenant de la caséine et de l'albumine, doit nécessairement agir comme un ferment ; il est évident que le beurre pourra être conservé si l'on élimine une ou plusieurs conditions indispensables à la fermentation.

Ainsi, ceux qui entassent le beurre dans des pots et qui en couvrent la surface d'une couche de charbon en poudre, le préservent par cela même du contact de l'air, et dès lors le ferment ne peut plus agir. Ceux qui salent le beurre frappent d'impuissance le ferment. Enfin, ceux qui le fondent pour en soustraire toute la

1. Tous les consommateurs de beurre ne trouvent pas que la rancidité soit un défaut. Les gens de la campagne font usage de ce qu'ils appellent le *beurre fort* qui n'est que du beurre rendu rance artificiellement. A cet effet, ceux qui exploitent ce genre d'industrie pétrissent du beurre ordinaire avec une solution de protosulfate de fer.

2. M. Villeroy prétend refaire le beurre rance, en le lavant plusieurs fois avec de l'eau fraîche et pure ; ensuite il le pétrit, le presse, le sale, et y ajoute une demi-once de sucre en poudre par livre.

partie liquide éloignent le ferment et rendent la fermentation impossible.

Les principaux moyens de conservation se réduisent donc à l'élimination de l'air, à la salaison et à la fusion.

Twamley conserve le beurre en réduisant en poudre fine et en mêlant ensemble 1 partie de sucre, 1 partie de nitre et 2 parties de sel fin. Il ajoute 30 grammes de cette composition à un demi-kilogramme de beurre débarrassé de son petit-lait; il le pétrit attentivement et le met en barils. On dit que le beurre préparé de cette manière n'atteint sa perfection qu'au bout de quinze jours et qu'il peut être conservé pendant plusieurs années.

Arrivons à la fabrication du *fromage*. Le nom de fromage est appliqué au caillé que certaines opérations ont converti en une substance alimentaire pouvant se conserver pendant un temps plus ou moins long.

Il existe une grande variété de fromages sous le rapport de la consistance, de la saveur, de la pâte et de la durée; mais ces différences tiennent plutôt aux divers procédés de fabrication qu'à la nature des pâturages et à la diversité des climats. Partout où il y aura du bon lait et de la bonne présure, on pourra faire du bon fromage, pourvu que l'on suive certaines règles pratiques. C'est en variant convenablement ces règles que l'on varie les qualités du produit. Ainsi, les nombreuses dénominations appliquées aux fromages indiquent des différences dans les manipulations, et non dans la matière première.

Voici la marche générale de cette fabrication : on porte le lait à $+28^{\circ}$ ou à $+30^{\circ}$, et on y introduit la présure (caillette de veau nouveau-né) : au bout d'une à deux heures, la coagulation est complète. Dès que le caillé est bien pris, on le rompt avec un couteau à trois lames pour le séparer du petit lait, et lorsque le caillé divisé s'est rassemblé au fond du vase, on le ramasse dans une étamine. Après l'avoir laissé égoutter, on le met sous la presse ou sous une planche chargée de poids; au bout de quelque temps, on enlève le caillé, ou, pour mieux dire, le fromage, on le brise en morceaux ou en particules très-fines, à l'aide d'un moulin spécial ou à l'aide de la main : dans cet état, il est soumis de nouveau à une pression graduée qui dure de douze à vingt-quatre heures.

Dans quelques localités, on échaude le fromage pressé en le trempant pendant une à deux heures dans un vase rempli de petit-lait ou d'eau chaude, puis on le remet sous la presse. On se propose ainsi de donner plus de dureté à la croûte.

Quand le fromage est comprimé, on l'entoure d'un linge et on le plonge dans une forte saumure, où il reste plusieurs jours, ou

bien encore on le frotte et on le recouvre de sel, en ayant soin de le retourner de temps en temps.

Quand on juge que la salaison est terminée, ce qui arrive ordinairement au bout de dix jours, on lave la surface des fromages avec de l'eau chaude ou du petit-lait chaud, et on les place sur une planche pour les sécher.

Les fromages secs sont portés à la cave, où ils séjournent pendant un temps plus ou moins long, pour y subir une espèce de fermentation, de laquelle dépend le goût et les autres qualités propres à chacun d'eux[1].

D'après cette description succincte, on voit que la fabrication du fromage comprend cinq phases distinctes :

1re Coagulation ou formation du caillé ;
2e Division ou rompage du caillé ;
3e Pressage ;
4e Salaison ;
5e Fermentation ou maturation du fromage.

En apportant de légers changements à ces différentes opérations, en opérant sur du lait de différentes espèces d'animaux, ou bien sur des mélanges, on obtient trente-cinq à quarante variétés de fromages, qui peuvent être divisées en quatre catégories :

1re catégorie. Fromages mous et frais ;
2e — Fromages mous et salés ;
3e — Fromages à pâte ferme et pressée ;
4e — Fromages cuits à pâte plus ou moins dure et pressée.

Je choisirai, pour chaque catégorie, une des variétés les plus connues, dont je décrirai brièvement la fabrication. On se fera ainsi une idée suffisante de cette industrie.

A la première catégorie appartient le *fromage de Neufchâtel*, que l'on mange frais à Paris. Pour le préparer, on met environ deux

1. M. Villeroy fait intervenir l'ammoniaque dans la préparation du fromage ; il assure que le produit est plus agréable au goût, et plus salubre. Voici comment il opère.

Lorsqu'il a salé le fromage bien pressé, il le pétrit en y ajoutant une quantité d'ammoniaque suffisante pour lui enlever la plus grande partie de son acide. Après avoir ainsi traité le fromage, il lui donne la forme voulue au moyen d'un moule, et il le laisse exposé quelque temps à un courant d'air, pour le sécher extérieurement.

L'effet de l'ammoniaque, dit M. Villeroy, est surprenant. A mesure qu'on travaille le fromage il change d'aspect, prend l'apparence d'une masse butyreuse, et a toutes les qualités qu'on peut attendre d'un fromage *sec* : il est d'ailleurs d'une digestion bien plus facile que le fromage *frais*.

cuillerées de présure dans 8 à 10 litres de lait chaud, auquel on a ajouté la crème fine levée sur le lait du matin; trois quarts d'heure après, quand le caillé est formé, on le dépose *sans le rompre* dans un moule percé de trous et garni d'une toile claire : à mesure que le fromage égoutte, on le retourne avec précaution, et on le change de linge toutes les heures. Lorsqu'on peut le manier sans risque de le casser, on lui donne la forme cylindrique et on le coupe en petits magdaléons longs de 3 pouces sur 2 de large, qu'on enveloppe dans du papier joseph mouillé.

Le *fromage de Brie* appartient à la seconde catégorie. Voici comment on le prépare : on ajoute la crème de la traite du soir au lait chaud de la traite du matin, et, avec de l'eau chaude, on amène le mélange à la température de + 30° à + 36° centigrades; on y plonge ensuite et on malaxe un nouet en toile contenant une cuillerée de présure pour 12 litres de lait; lorsque le caillé est formé, on le remue dans le sérum, on le presse dans le fond du vase, et avec les mains on en remplit le moule en comprimant avec force; dès que le fromage est égoutté, on le renverse sur un linge mouillé, on adapte un second linge dans le moule, on y replace le fromage, qu'on enveloppe et qu'on soumet à la presse : au bout d'une demi-heure, le linge est changé et le fromage pressé de nouveau. Cette opération est répétée toutes les deux heures jusqu'au soir.

Au sortir de la presse, on met le fromage dans un baquet peu profond et on le frotte de deux côtés avec du sel fin et sec; on le laisse reposer toute la nuit, et le lendemain il est frotté de nouveau; on le laisse trois jours dans la saumure, puis on le fait sécher, en ayant soin de le retourner et de l'essuyer une fois par jour avec un linge propre et sec.

Le fromage sec doit être affiné. A cet effet, on le place dans un tonneau défoncé, sur un lit de menues pailles, et on le recouvre d'un lit de la même paille; on continue la stratification par couches alternes de paille et de fromage, jusqu'au dessus du tonneau, en ayant soin de finir par la paille; le tonneau est porté dans un endroit frais, mais sans être humide. En peu de mois, les fromages s'y ressuient, leur pâte s'affine, et ils finissent par couler : c'est le signe d'un commencement de fermentation; alors la pâte se gonfle, fait crever la croûte et s'écoule sous forme d'une bouillie épaisse, d'abord onctueuse, douce et savoureuse, mais qui ne tarde pas à prendre un goût piquant et désagréable à mesure que la fermentation fait des progrès.

La troisième catégorie comprend les célèbres *fromages de Chester*, de *Glocester*, de *Norfolk*, de *Stilton*, etc., etc.; elle

comprend aussi le *fromage de Hollande*, dont la consommation dépasse celle des variétés précédentes.

Il y a quatre variétés de fromage de Hollande : première, l'*Edam ;* deuxième, le *Stolkshe ;* troisième, le *Leyde ;* quatrième, le *Graawshe.* Les deux premières sont faites avec du lait non écrémé ; la troisième avec du lait écrémé une fois ; la dernière avec du lait écrémé deux fois. Je me borne à parler de la première variété, parce qu'on en fait un très-grand commerce en France.

Pour fabriquer le *fromage d'Edam*, on met le lait en présure aussitôt qu'il a été tiré ; quand il est coagulé, on passe la main ou une sébile de bois dans la masse pour diviser le caillé ; on laisse reposer cinq minutes, après quoi l'on recommence l'opération, en laissant encore reposer pendant cinq minutes : le petit-lait est alors enlevé au moyen de la sébile, et le caillé est mis dans des formes de bois ayant un trou au fond ; si le fromage ne pèse que 2 kilogrammes, il y reste dix à douze jours, et quatorze s'il est d'un poids plus considérable ; on le retourne chaque jour en saupoudrant sa surface avec 60 grammes de sel pur en gros cristaux, il est ensuite transporté dans une autre forme de la même dimension et dont le fond est percé de quatre trous ; ici, il est soumis à une pression d'environ 25 kilogrammes, sous laquelle il reste, selon le volume, de deux à six heures : il est alors enlevé et porté au séchoir, placé sur des tablettes sèches et aérées, où il est retourné tous les jours pendant quatre semaines.

Le *fromage de Gruyère* appartient à la quatrième catégorie : on y trouve aussi le *parmesan.* On fabrique trois espèces de *gruyères :* première, le *fromage gras,* dans lequel on laisse toute la crème ; deuxième, le *mi-gras*, qui se fait avec la traite du matin et celle de la veille, après avoir été écrémée ; troisième, le *maigre*, qui se fabrique tout simplement avec le lait écrémé.

La seconde espèce est celle que l'on trouve le plus fréquemment dans le commerce : elle entre dans les approvisionnements de la marine et des armées. Nous parlerons seulement de sa préparation.

On introduit dans une chaudière la traite du matin, et celle du soir précédent, à laquelle on a enlevé la crème : on chauffe jusqu'à ce que la masse ait pris la température de + 25° centigrades, puis on retire la chaudière de dessus le feu, et l'on y jette la présure, qu'on mêle en agitant la masse en tout sens : quinze à vingt minutes, suivant la saison, suffisent pour écailler le lait. Quand la coagulation est complète, et que le petit-lait est bien séparé de la partie caséeuse, on enlève la pellicule qui recouvre la surface du liquide.

Après cette opération, on brise avec soin le caillé, en le coupant dans tous les sens avec un tranchant de bois ; quand il est réduit en morceaux gros comme des pois on en achève la division, et on le réduit en pulpe à l'aide du *brassoir*[1]. Pour cela on communique au liquide, à l'aide de cet instrument, un mouvement de tourbillon irrégulier : tout en brassant on replace la chaudière sur le foyer, et, sans cesser le brassage, on conduit le feu de manière à ce que la masse atteigne en vingt à vingt-cinq minutes la température de + 33° centigrades : alors on retire la chaudière du feu, et on continue à brasser pendant environ un quart d'heure : quelques minutes après qu'on a cessé de brasser, le fromage se dépose au fond de la chaudière sous forme de gâteau. Par un tour de main difficile à décrire, on fait passer une toile sous le dépôt qu'on retire ainsi du petit-lait pour l'introduire, enveloppé de sa toile, dans les formes appropriées qu'on soumet ensuite à la presse.

Le soin qu'on apporte à l'opération du pressage est, pour ainsi dire, la base de cette fabrication, dont le but est d'obtenir un fromage compacte, d'une pâte rousse, grasse, qui se perce de grands trous. Si le pressage a été négligé, le fromage est blanc, à petits trous, et peu apprécié par les consommateurs.

Le fromage pressé est transporté au magasin, où quelques heures après y être arrivé on le saupoudre de sel très-sec et en poudre fine. Ce sel absorbe l'humidité et ne tarde pas à se fondre en gouttelettes.

Pour étendre cette saumure très-également on frotte la surface et les côtés avec un torchon de laine : le lendemain, quand toute la saumure a été absorbée, on tourne le fromage, on le charge de sel et on recommence la même opération. La salaison est complète lorsque le fromage cesse d'absorber la saumure, et que sa surface conserve une humidité surabondante : sa couleur devient alors plus intense et sa croûte prend de la consistance.

La fabrication de cette espèce de fromage a lieu spécialement en Suisse, dans le canton de Fribourg, et dans nos départements des Vosges, du Jura et de l'Ain. Elle pourrait être pratiquée dans une foule de localités, si on introduisait l'usage de ces associations connues sous le nom de *laitières banales* ou *fruitières*, dont l'institution en Suisse a tant contribué au développement de la fromagerie.

1. Les *brassoirs*, ou *moussoirs* sont des instruments qui servent à rompre, à diviser, et rassembler le caillé. Ils sont en général très-simples, et consistent souvent en une branche de sapin dont on a conservé les ramifications à 4 pouces de la tige, dans la moitié de sa longueur. Dans le Milanais on fait usage d'un bâton de sapin, portant une rondelle à son extrémité.

Les variétés de fromage dont nous venons de parler sont toutes fabriquées avec du lait de vache. Mais nous avons dit qu'on fabriquait encore du fromage avec du lait d'autres animaux. Les fromages du Mont Cenis et de Sassenage sont faits avec un mélange de lait de chèvre, de brebis et de vache. Le fromage du Mont d'Or est préparé avec du lait de chèvre; le fromage de Montpellier avec du lait de brebis, et le fromage de Roquefort avec un mélange des deux.

Ce dernier doit son excellente qualité à la disposition naturelle des caves dans lesquelles on le dépose pour l'affiner, et en partie à la méthode usitée dans le pays pour traire les brebis. On exprime le lait avec force, et lorsqu'on ne peut plus en obtenir par la pression, on frappe du revers de la main les mamelles jusqu'à ce qu'on n'obtienne plus rien. Ce mode de traction a nécessairement pour effet de fournir non-seulement une plus grande quantité de lait, mais encore un lait relativement plus riche en principe gras. En effet, tout le lait qu'on extrait d'une mamelle n'y préexiste pas au moment qu'on s'approche de l'animal pour le traire; la plus forte quantité de la sécrétion laiteuse est sollicitée par la traction[1] : d'un autre côté on sait depuis longtemps que le dernier lait est toujours le plus riche en matière crémeuse.

Les célèbres caves de Roquefort sont adossées à un rocher calcaire qui entoure le village. On aperçoit dans toutes, des fentes dans le rocher par où s'introduit un courant d'air frais qui détermine le froid glacial qu'on y éprouve, et qui fait tout leur mérite; car il n'y a de bonnes caves que celles où ces courants sont établis. Le froid qu'ils produisent est tel qu'en été, lorsque le thermomètre extérieur marque à l'ombre + 28° à + 29°, le thermomètre intérieur est au-dessous de zéro. Du reste, la température de ces caves varie suivant leur exposition, suivant la chaleur extérieure, le vent qui souffle et l'orientation des fentes.

La préparation des fromages de Roquefort n'a rien de spécial : la supériorité du produit est donc indépendante de l'habileté du

1. On trouve dans les Mémoires de la Société d'horticulture de Londres un travail qui fournit des renseignements vraiment dignes d'intérêt, sur les produits de la vache. Il paraît que la traction du pis de la vache ne suffit pas toujours pour en obtenir du lait, et que l'on ne parvient que par la douceur et de bons traitements à décider ces animaux à se laisser traire, et à donner leur lait en abondance. On les y accoutume peu à peu en imitant, autant que possible, la succion du veau. Toutes les vachères n'obtiennent pas d'une vache la même quantité et la même qualité de lait, parce que toutes n'emploient pas les mêmes précautions. D'après ce même travail, il paraît que pour que le lait soit de bonne qualité, il faut traire la vache jusqu'à ce qu'il ne sorte plus de lait du pis, et la traite doit être exécutée trois fois par jour, à des heures régulières, et à des intervalles égaux.

fabricant et de la nature de la matière première. On pense que cette supériorité est due aux circonstances toutes particulières dans lesquelles la fermentation a lieu : la marche lente de celle-ci détermine des modifications inconciliables avec une température élevée. Cela semble si vrai que dans les environs de Paris on fabrique du fromage de Roquefort, par ce fait seul que l'on peut disposer de caves froides[1]. Au reste, il suffit de nous rappeler la fabrication de la *bière bavaroise* (voir *leçon* XXIIIe, page 87) pour comprendre qu'une différence de température peut modifier singulièrement l'allure, et par conséquent le résultat de la fermentation.

Les fromages sont sujets à des altérations, dont une des principales est celle qui provient de l'attaque de certains insectes.

Le ciron (*acarus siro*) dévore les fromages lorsqu'ils sont à demi secs. Ces animaux sont d'autant plus dangereux qu'ils éclosent sous la croûte, puis se répandent dans l'intérieur où ils causent des pertes considérables.

Les larves de la mouche vert-dorée (*musca cæsar*), de la mouche commune (*musca domestica*), de la mouche stercoraire, et surtout de la mouche de la pourriture (*musca putris*), s'introduisent dans les fromages et y font beaucoup de dégâts.

La présence de ces animaux, qui annonce un état avancé de putréfaction, cause beaucoup de répugnance à la plupart des consommateurs : quelques personnes, au contraire, préfèrent le fromage dans cet état, parce qu'il est plus fort, ou d'une saveur plus relevée.

On fait périr tous ces animaux par le vinaigre, la vapeur de soufre en combustion, le chlore, et les lavages à l'hypochlorite de chaux.

Tels sont, Messieurs, les principaux faits qui se rattachent à l'histoire technologique du lait. Ceux qui voudraient avoir plus de détails sur ce sujet pourront consulter l'ouvrage de M. Huzard fils, intitulé : *Art de faire le beurre et les meilleurs fromages*, etc., etc., in-8°, 1833.

1. Voici la composition moyenne de plusieurs fromages commerciaux :

Nom du fromage.	Eau pour 100.	Matières minérales.	Substances azotées. *	Matières grasses.
Fromage de Brie	53,99	5,63	15,53	24,83
— de Neufchâtel	61,87	4,25	14,83	18,74
— de Roquefort	26,53	4,45	32,95	32,31
— de Hollande	41,41	6,21	26,65	25,06
— de Gruyère	32,05	4,79	35,10	28,00
— de Chester	30,39	4,78	36,14	25,48
— Parmesan	30,31	7,09	35,62	21,68

* Ces substances renferment environ 15 pour °/₀ d'azote.

XXXIVe LEÇON

URINE. — ACIDE URIQUE. — ACIDE HYPPURIQUE. — CALCULS URINAIRES. — FÈCES.

SOMMAIRE. — Composition moyenne de l'urine humaine. — Urine de digestion. — Urine de diète. — Causes de l'alcalinité et de l'acidité des urines au moment de leur émission. — *Urée*. — Préparation artificielle de l'urée. — Dosage de l'urée. — Sels à base d'urée. — *Acide urique*. — Sa préparation et ses transformations. — *Alloxane*. — *Morexide*. — Réactions qui révèlent l'acide urique. — *Acide hyppurique*. — Sa préparation et ses transformations. — Causes de l'alcalinité qui se manifeste dans l'urine après son émission. — Causes qui font varier les qualités de l'urine chez l'homme sain. — Urine morbide. — Gravelle. — *Calculs uriques, phosphatiques, oxaliques, cystiques* et *xanthiques*. — Moyens d'en reconnaître la nature. — Détermination des principes immédiats solubles de l'urine. — Applications techniques de l'urine. — Matières excrémentielles solides de l'homme. — *Méconium*. — Applications techniques des déjections humaines. — Désinfection des matières fécales. — Procédés de M. Siret, et de M. Paulet. — Moyens proposés par M. Huguin et par M. Bellicard pour séparer les déjections liquides, des déjections solides, et rendre plus facile leur désinfection.

Messieurs,

Toutes les substances ingérées et qui ne concourent pas au développement ou à l'entretien de l'organisme sont rejetées, sous différentes formes, hors de l'économie, après avoir été profondément modifiées.

La matière des gaz exhalés par les poumons et la peau, ou expulsés de l'estomac et des intestins ; la matière de la sueur, de l'urine et des excréments solides, provient sans doute des aliments, mais de cette partie qui est restée sans emploi ou qui, après avoir joué son rôle, est rejetée comme un détritus inutile.

Nous ne parlerons que de l'urine et des excréments solides.

L'urine résulte de l'action des reins sur le sang artériel qui les traverse [1]. Ces organes jouent vis-à-vis du sang le rôle d'un crible; ils l'épurent en lui enlevant un certain nombre de matériaux qui ne peuvent plus servir à l'économie.

1. D'après de récentes expériences de M. Bernard (*Union médicale*, octobre 1849), il paraîtrait que l'urine se produirait aussi dans certaines conditions physiologiques, aux dépens du sang des veines rénales. Cela est d'ailleurs la condition d'un certain nombre d'animaux, tels que les poissons et les reptiles, qui possèdent une veine-porte rénale, comparable à la veine-porte hépatique des vertébrés supérieurs.

La composition de l'urine normale varie suivant l'espèce et le sexe de l'individu, son alimentation et les circonstances qui l'entourent. On peut se faire une idée approximative de la composition moyenne de l'urine humaine par l'analyse suivante :

COMPOSITION MOYENNE DE L'URINE HUMAINE.

Eau		971,934
Urée		12,102
Acide urique		0,398
Chlorures, sulfates, phosphates...	chaux .... soude..... potasse.... magnésie..	6,919
Acide lactique Lactate, et chlorhydrate d'ammoniaque Matières albumineuses, colorantes et extractives		8,647
		1000,000

L'urine des mammifères renferme, en général, les mêmes éléments que l'urine de l'homme, à cela près que dans l'urine des herbivores on trouve de l'*acide hyppurique* au lieu d'*acide urique*[1]. Cette différence se remarque aussi dans l'urine des enfants et dans celle des carnivores soumis à un régime exclusivement végétal. L'urine des animaux inférieurs a des caractères tous particuliers. Chez les *ophidiens*, par exemple, elle est solide et se compose presque entièrement d'acide urique ; celle des *batraciens* ne contient presque pas d'urée. Chez les oiseaux et les poissons, l'urine est expulsée en même temps que les autres excréments.

Puisque l'alimentation influe sur la qualité de l'urine, il faut, pour se faire une idée de la nature normale de cette excrétion, l'étudier lorsqu'elle n'est pas sous l'influence de la digestion. Dans ce cas, l'urine des animaux supérieurs est toujours acide : elle n'est alcaline que dans des conditions morbides ; elle est limpide, a une couleur ambrée, et sa densité moyenne est 1,018.

Ces caractères changent sous l'influence de la digestion. L'urine des carnivores se maintient acide et transparente ; celle des herbivores devient trouble et alcaline. En soumettant les animaux à des régimes spéciaux, on peut leur faire émettre tantôt de l'urine acide, tantôt de l'urine alcaline.

M. Bernard a rendu acide l'urine d'un lapin en lui donnant une nourriture exclusivement animale, et a rendu alcaline l'urine d'un chien qui ne mangeait que des substances végétales.

1. Le fait est général, mais non sans exception. M. Fownes a trouvé de petites quantités d'acide urique dans l'urine de la vache, et M. Woëhler dans celle du veau.

Pour se rendre compte de ces différences, il importe de connaître les substances qui communiquent l'alcalinité et l'acidité à l'urine ; en même temps, on doit se souvenir de la nature des métamorphoses que les aliments éprouvent après leur digestion.

L'alcalinité de l'urine est due à la présence des bicarbonates alcalins ; l'acidité à l'absence de ces derniers sels et à la présence des phosphates acides [1]. Or, les aliments des herbivores sont formés en grande partie de matières carbonées (sucre, fécule, gomme) aptes à se transformer en bicarbonate. On conçoit donc comment, vu son abondance dans l'économie, ce sel est en grande partie expulsé par les voies ordinaires et communique à l'urine la réaction alcaline.

Les aliments des carnivores ne renferment pas de principes carbonés neutres susceptibles de se transformer en carbonates ; pendant la digestion, les principes organiques de ces aliments se métamorphosent, les principes minéraux restent intacts : la portion de ces derniers qui ne s'assimile pas est expulsée à son tour par les voies urinaires ; et comme elle renferme des phosphates acides, elle doit nécessairement communiquer la réaction acide à l'urine.

L'alcalinité qui se manifeste dans l'urine après son émission tient à des causes d'une tout autre nature. Pour bien saisir ces causes, il faut d'abord connaître les propriétés des principes immédiats de l'urine. Commençons donc par examiner l'*urée*.

Si, à de l'urine fraîche amenée par l'évaporation jusqu'au dixième de son volume, l'on ajoute peu à peu de l'acide azotique pur, on obtient un magma cristallin qui, lavé avec de l'eau froide, puis exprimé entre des feuilles de papier buvard, constitue l'*azotate d'urée*. Pour que ce sel soit pur, on décolore sa dissolution aqueuse par du charbon animal préalablement privé de son carbonate de chaux ; ensuite la liqueur incolore est soumise à plusieurs cristallisations.

Pour isoler l'*urée*, on traite la dissolution de son azotate par du carbonate de barite : il se forme de l'azotate de cette base, 'acide carbonique se dégage et l'urée devient libre ; on évapore e liquide jusqu'à siccité et l'on reprend le résidu par l'alcool qui ne dissout que de l'*urée*.

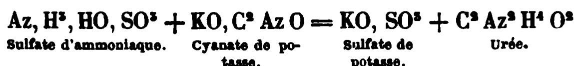
A ce procédé long et repoussant on peut en substituer un autre

1. Il semblerait que l'acidité de l'urine pût tenir aussi bien aux phosphates acides qu'à l'acide lactique : mais, suivant M. Liebig, l'urine ne renferme ce dernier acide que par suite de quelque anomalie dans les fonctions. Ce savant n'a pas trouvé d'acide lactique dans l'urine d'un homme qui avait ingéré deux onces de lactate de soude. Dans l'état de santé tout l'acide lactique qui entre en circulation est brûlé.

aussi élégant que rapide. On mêle deux dissolutions, l'une de sulfate d'ammoniaque, l'autre de cyanate de potasse. On évapore le mélange à siccité, et on traite le résidu par de l'alcool qui ne dissout que de l'urée [1].

Cette substance cristallise en longs prismes quadrilatères aplatis, incolores, transparents, dont la densité est 1,35 ; elle est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool, et à peine soluble dans l'éther ; elle fond à + 120° et n'a aucune réaction.

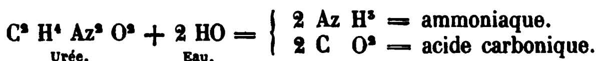
L'urée a pour composition $C^2 Az^2 H^4 O^2$; par la nature et la proportion de ses éléments, elle rappelle la composition théorique du cyanate d'ammoniaque ($Az H^3, HO, C^2 Az O$). En effet,



$$\underbrace{Az, H^3, HO, SO^3}_{\text{Sulfate d'ammoniaque.}} + \underbrace{KO, C^2 Az O}_{\text{Cyanate de potasse.}} = \underbrace{KO, SO^3}_{\text{Sulfate de potasse.}} + \underbrace{C^2 Az^2 H^4 O^2}_{\text{Urée.}}$$

Bien que l'urée n'ait aucun rapport avec le *cyanate d'ammoniaque* proprement dit [2], néanmoins elle se comporte comme si elle renfermait de l'ammoniaque et de l'acide cyanique. En voici les preuves :

Si on chauffe l'urée au-dessus de + 120°, elle se décompose en ammoniaque et en acide cyanurique ou cyanique, suivant la température ; fondue avec de la potasse, elle se décompose en ammoniaque et en acide carbonique ; elle se comporte de la même manière quand on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique, ou bien quand on la met en contact avec certains ferments, ou quand on chauffe la dissolution aqueuse à + 140°. En se transformant en acide carbonique et en ammoniaque, elle s'assimile les éléments de 2 molécules d'eau.



$$\underbrace{C^2 H^4 Az^2 O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{2\ HO}_{\text{Eau.}} = \left\{ \begin{array}{l} 2\ Az\ H^3 = \text{ammoniaque.} \\ 2\ C\ \ O^2 = \text{acide carbonique.} \end{array} \right.$$

Sous ce rapport, l'urée se rapproche d'un amide. Les promptes métamorphoses de l'urée rappellent les métamorphoses également

1. Si l'on n'a pas de cyanate de potasse, on introduit dans une cornue, et on chauffe au rouge un mélange formé de deux parties de prussiate jaune de potasse desséché, et d'une partie de bioxyde de manganèse. Il se forme du cyanate de potasse, que l'on enlève par l'eau.

2. Lorsqu'on fait arriver dans une cloche du gaz ammoniac et de la vapeur d'hydrate d'acide cyanique, il se forme une combinaison blanche, lanugineuse et cristalline, qui contient une proportion d'ammoniaque plus considérable que celle qui correspond à la composition d'un sel neutre. Quand on le chauffe légèrement il abandonne de l'ammoniaque, et se transforme en *urée*.

faciles de l'acide cyanique (voir *leçon* VIIIe, page 263) : aussi quelques chimistes donnent-ils à l'urée le nom de cyanate d'ammoniaque anomal.

Malgré ces rapprochements, l'urée doit être considérée comme une sorte d'*alcaloïde*, car lorsqu'elle se combine avec les acides elle n'élimine pas leur eau de constitution ; toutefois elle se distingue des véritables alcaloïdes, parce qu'elle ne se combine pas avec le chlorure de platine et qu'elle ne se laisse pas salifier par tous les acides : en effet, on ne connaît ni le carbonate, ni le lactate, ni l'hyppurate d'urée.

L'urée forme des combinaisons définies avec certains azotates et chlorures, et avec l'oxyde de plomb. Le chlore la décompose rapidement en acide hydrochlorique, acide carbonique et azote ; l'hypoazotide la décompose avec plus de facilité encore en volumes égaux d'azote et d'acide carbonique[1].

L'urée n'exerce aucune action sur l'économie animale. Ingérée, elle se comporte comme les sels ammoniacaux à acide organique : c'est-à-dire elle s'oxyde et produit de l'acide carbonique, de l'eau et de l'acide azotique[2]. Ce dernier produit est éliminé par les voies urinaires (Bence Jones).

On ne trouve pas seulement l'urée dans l'urine : M. Dumas l'a trouvée dans le sang[3], et M. Millon dans les liquides de l'œil.

Nous avons dit ailleurs (voir *leçon* XXXIe, page 349) comment l'urée est le type d'une classe de corps qui tend à devenir de jour en jour plus nombreuse.

1. M. Millon a profité de cette dernière réaction pour doser l'urée contenue dans les urines. Il introduit dans le liquide contenant l'urée, un peu d'azotite de mercure dissous dans l'acide azotique. Il chauffe, et bientôt les deux gaz se dégagent : en les forçant à traverser (après les avoir desséchés) un tube à boules où se trouve de la potasse dissoute, l'un d'eux, l'acide carbonique, est arrêté, l'autre, l'azote, passe outre.

L'augmentation de poids que subit la potasse, multipliée par le nombre 1,371 donne le poids de l'urée.

2. On peut se rendre compte de ce fait d'après les expériences de MM. Bernard et Barreswill. L'urée introduite dans l'estomac n'y est pas absorbée en nature ; dès qu'elle est en contact avec la membrane muqueuse des voies digestives, elle se convertit en un sel ammoniacal, et c'est sous cette forme qu'elle est absorbée.

3. L'urée existe dans le sang ; mais, dans l'état normal, on ne la rencontre pas dans ce liquide, parce qu'elle en est éliminée à mesure qu'elle s'y forme. Pour constater sa présence dans le sang, il faut arrêter la sécrétion urinaire par l'ablation des reins, comme l'ont fait MM. Prévost et Dumas, ou par la ligature des nerfs rénaux (expériences de Marchand). MM. Bernard et Barreswill ont constaté que chez les animaux soumis à ces mutilations, l'excrétion de l'urée se fait souvent par l'intestin. On a trouvé aussi de l'urée dans le sang des cholériques ; ce qui était facile à prévoir, car chez ces malades, la sécrétion de l'urine est plus ou moins complétement arrêtée.

Les sels d'urée les plus connus aujourd'hui sont l'azotate $C^2 Az^2 H^4 O^2, HO, Az O^5$, l'oxalate ($C^2 Az^2 H^4 O^2, HO, C^2 O^3$), et le chlorhydrate $C^2 Az^2 H^4 O^2, H Cl$; ils sont sans importance.

L'*acide urique* a été découvert par Scheele, d'abord dans certains calculs urinaires de l'homme, ensuite dans l'urine elle-même.

On ne trouve pas généralement d'acide urique dans l'urine des mammifères herbivores; mais, en revanche, on en trouve chez les oiseaux, les serpents, les insectes et les mollusques gastéropodes.

On a prétendu que, dans l'urine, l'acide urique est à l'urée comme 1 est à 30; cependant ce rapport doit varier selon la nature de l'alimentation L'urine d'un homme inactif, dont la nourriture est très-azotée, est plus riche en acide urique que celle d'un homme qui se livre à des exercices violents et se nourrit principalement de matières végétales.

C'est avec les excréments du serpent boa qu'on prépare le plus souvent l'acide urique : à cet effet, on chauffe ces excréments pulvérisés avec une dissolution de potasse ; on filtre la liqueur et l'on y verse un excès d'acide chlorhydrique : l'acide urique se dépose presque en entier. En répétant plusieurs fois cette opération, on obtient l'acide urique pur.

On peut aussi préparer l'acide urique en remplaçant la potasse par l'acide sulfurique concentré ; si l'on verse peu à peu de l'eau dans la dissolution acide, on obtient un précipité grenu d'une grande blancheur, formé exclusivement d'acide urique.

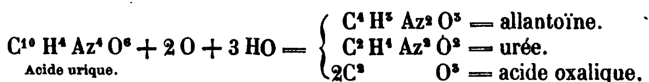
L'acide urique se présente sous forme d'écailles cristallines blanches, douces au toucher, sans saveur et sans odeur ; il exige 1700 fois son poids d'eau froide pour se dissoudre, et il est insoluble dans l'alcool et l'éther ; sa formule est $C^{10} H^4 Az^4 O^6$.

Soumis à la distillation sèche, l'acide urique donne plusieurs produits parmi lesquels on distingue le cyanogène, l'acide cyanhydrique, l'acide cyanique, le carbonate d'ammoniaque et l'urée.

Lorsqu'on fait bouillir de l'acide urique avec de l'eau tenant en suspension de l'oxyde puce de plomb (acide plombique $Pb O^2$), on observe un dégagement d'acide carbonique : la liqueur filtrée et évaporée dépose par le refroidissement la même substance cristalline que l'on trouve dans les *eaux amniotiques* de la vache et à laquelle on a donné le nom d'*allantoïne* ($C^4 H^3 Az^2 O^3$). [1] Dans les eaux mères, on trouve de l'urée : l'acide oxalique, qui a dû se former en même temps que l'urée, est passé à l'état d'oxalate de plomb.

1. M. Woehler à trouvé aussi l'allantoïne dans l'urine du veau.

Ainsi, l'acide urique, en s'assimilant sous l'influence de l'acide plombique deux molécules d'oxygène et les éléments de trois molécules d'eau, se transforme en trois corps fort bien caractérisés.



$$\underset{\text{Acide urique.}}{C^{10}H^4Az^4O^6} + 2\,O + 3\,HO = \begin{cases} C^4H^5Az^2O^5 = \text{allantoïne.} \\ C^2H^4Az^2O^2 = \text{urée.} \\ 2C^2 \quad O^3 = \text{acide oxalique.} \end{cases}$$

L'oxydation de l'acide urique par l'oxyde puce de plomb n'étant ni violente, ni tumultueuse, on a pensé que ce même acide, en traversant le système capillaire, s'oxyderait de la même manière. En effet, MM. Woëhler et Frerichs ont montré qu'en ingérant des urates alcalins et ammoniacaux, on enrichit l'urine en acide oxalique et en urée; ces expérimentateurs n'y ont pas trouvé d'allantoïne; mais on sait que cette substance, dès qu'elle est ingérée, se métamorphose de telle sorte qu'on n'en trouve plus de trace nulle part.

Les corps oxydants dont l'action est énergique décomposent l'acide urique d'une manière remarquable. Lorsqu'on verse par petites portions 1 partie d'acide urique sec dans 4 parties d'acide azotique ayant une densité de 1,41 à 1,50, on le voit s'y dissoudre en donnant lieu à une vive effervescence et à un dégagement notable de chaleur. Si l'on évite une trop grande élévation de température en refroidissant le vase, il se forme peu à peu des cristaux grenus, blancs et brillants, et la liqueur se prend bientôt en masse; on laisse égoutter la bouillie dans un entonnoir en verre et on la sèche ensuite sur une brique poreuse; le produit que l'on obtient ainsi est l'*alloxane*. Ce composé cristallise en prismes rhomboïdaux obliques; sa saveur est salée et astringente; elle rougit la teinture de tournesol et colore la peau en pourpre; sa composition est représentée par la formule : $C^8H^4Az^2O^{10}$.

Avec l'alloxane il se forme aussi de l'*acide hydrilurique*, dont la composition est $C^{12}H^5Az^3O^{11}$. Cet acide est insoluble dans l'alcool et dans l'eau froide; c'est à peine si l'eau bouillante en dissout des traces. Soit que l'acide hydrilurique ait été peu étudié, soit qu'il offre peu d'importance par lui-même, toujours est-il que son existence n'est connue que par une observation de M Schlieper; quant à son histoire chimique, elle est complétement nulle.

Il n'en est pas de même de l'alloxane. Ce corps est devenu entre les mains de MM. Liebig et Woëhler le point de départ d'une foule de découvertes; ses métamorphoses l'ont placé parmi les produits les plus remarquables de la chimie.

Je ne crois pas qu'il vous soit nécessaire de connaître les nombreuses transformations de l'alloxane : néanmoins je vais les réunir sous forme de tableau, pour vous mettre sous les yeux un exemple de la mobilité des groupes moléculaires de nature organique.

TABLEAU DES PRODUITS DÉRIVÉS DE L'ALLOXANE.

Alloxane. $C^8H^4AzO^{10}$	Acide alloxanique. C^4HAzO^4 [1]	Acide mésoxalique. $C^3H^2O^6$ [2]	Murexide.... $C^{12}H^6Az^5O^6$	Murexane. $C^6H^4Az^2O^5$
		Acide leucoturique. $C^6H^3Az^2O^6$ [3]		
		Difluane. $C^6H^4Az^2O^5$ [3]		
	Acide mycomélinique. $C^{16}H^{10}Az^8O^{10}$ [4]			
	Acide parabanique. $C^6H^2Az^2O^6$ [5]	Acide oxalurique. $C^6H^4Az^2O^8$ [6]		
		Oxaluranilide. $C^{18}H^9Az^3O^6$ [7]		
	Acide thionurique. $C^8H^2Az^3S^2O^{14}$ [8]	Uramile. $C^8H^6Az^3O^6$ [9]		
		Acide uramilique. $C^{16}H^{10}Az^5O^{15}$ [10]		
	Acide alloxanosulfureux. [11]			
	Alloxantine. $C^8H^5Az^2O^{10}$ [12]	Acide dialurique. $C^8H^4Az^2O^8$ [13]		
		Acide alliturique. $C^6H^3Az^2O^4$ [14]		
		Ac. dilituriqne. [15]		

1. Produit de l'action des alcalis sur l'alloxane.
2. Obtenu en faisant bouillir dans l'eau l'alloxanate de barite
3. Produits du dédoublement de l'acide alloxanique, sous l'influence de l'eau bouillante.
4. Produit de l'action de l'ammoniaque en excès sur une dissolution bouillante d'alloxane.
5. Alloxane traitée à chaud par 8 parties d'acide azotique d'une densité 1,4.
6. Acide parabanique soumis à l'action de l'ammoniaque.
7. Acide parabanique traité par l'aniline.
8. Alloxane traitée par de l'acide sulfurique, et de l'ammoniaque.
9. Acide thionurique décompo.é par l'ébullition.
10. Thionurate d'ammoniaque traité par l'acide sulfurique.
11. Dissolution d'alloxane saturée par du gaz acide sulfureux.
12. Alloxane traitée par des corps réducteurs.
13. Alloxantine traitée par l'hydrogène sulfuré.
14. Produit de l'évaporation rapide de la dissolution d'alloxantine sous l'influence de l'acide chlorhydrique.
15. Produit de l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution azotique d'alloxantine.

Ce qui doit vous frapper particulièrement dans ce tableau c'est que tous les corps qui proviennent directement ou indirectement de l'alloxane peuvent se transformer en un seul et unique produit, la *murexide*. La murexide est donc une substance aussi intéressante que l'*alloxane*, car elle représente, pour ainsi dire, le point de convergence de tous les *composés uriques*. C'est pourquoi nous entrerons dans quelques détails sur sa préparation et ses propriétés.

La murexide prend naissance toutes les fois que l'*alloxane* ou plusieurs de ses dérivés sont mis en contact avec l'ammoniaque, Pour la préparer facilement on dissout ensemble dans l'eau bouillante une partie d'alloxane et 2,7 parties d'alloxantine : lorsque la liqueur est refroidie à + 70°, on y verse du carbonate d'ammoniaque, sans en mettre un excès[1]. La liqueur laisse alors déposer une abondante cristallisation de murexide.

Ce corps a une belle couleur rose. Il cristallise en prismes à quatre pans, ayant le reflet verdâtre des ailes des cantharides. Il est peu soluble dans l'eau, qu'il colore toutefois en pourpre magnifique : il est peu soluble dans l'alcool et l'éther : sa formule est $C^{12}H^{6}Az^{5}O^{6}$. Les alcalis et les acides décomposent la murexide en plusieurs produits, parmi lesquels on trouve l'urée, l'alloxane, l'alloxantine, et une nouvelle substance, la *murexane* ($C^{6}H^{4}Az^{2}O^{5}$), qui cristallise en petites paillettes soyeuses, incolores et presque insolubles dans l'eau. La murexane se distingue par la belle couleur rouge qu'elle prend lorsqu'on l'expose à l'action de l'air et des vapeurs ammoniacales : elle présente ce phénomène parce qu'elle se change en murexide. Sous ce rapport la murexane rappelle l'orcine, qui, dans les mêmes circonstances, se change en orcéine (voir *leçon* XXIXe, p. 281). C'est par une réaction à peu près analogue que l'on reconnaît la présence de l'acide urique. En effet, si l'on met dans un verre de montre un peu d'acide urique, ou bien une matière qui en contienne, et qu'après y avoir versé quelques gouttes d'acide azotique on chauffe avec précaution jusqu'à siccité, on verra le résidu prendre une belle couleur rose qui deviendra pourpre si on l'expose à la vapeur de l'ammoniaque. L'acide urique attaqué par l'acide azotique s'est transformé en alloxane, celle-ci en d'autres produits, qui tous, sous l'influence de la vapeur ammoniacale, se sont transformés en murexide.

Tous les urates, même les urates alcalins, sont peu solubles :

1. Pour ne pas mettre un excès de carbonate d'ammoniaque, on en fixe la quantité par un essai préalable fait sur une petite quantité de dissolution chaude.

celui de magnésie est le seul qui, dans certaines limites, fait exception; aussi recommande-t-on l'usage de la magnésie aux personnes prédisposées à avoir des calculs uriques.

Nous avons déjà dit que l'urine des herbivores et celle des enfants contient normalement de l'*acide hippurique :* nous pouvons ajouter que celle des hommes adultes en contient souvent de petites quantités.

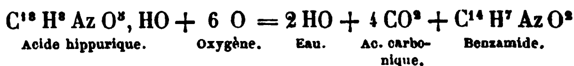
Pour préparer cet acide on évapore, sans la faire bouillir, de l'urine fraîche de cheval jusqu'au huitième de son volume, puis on y verse de l'acide chlorhydrique : le mélange laisse déposer par le repos de longues aiguilles d'acide hippurique.

Comme une chaleur trop forte pendant l'évaporation peut décomposer une partie d'acide hippurique, M. Gregory propose le procédé suivant :

On sursature immédiatement l'urine fraîche de cheval ou de vache avec un lait de chaux. On porte la masse à ébullition et on filtre. La liqueur filtrée peut être concentrée, même par une forte ébullition, jusqu'à un dixième de volume : on verse sur le résidu un excès d'acide chlorhydrique, et on obtient ainsi, après un certain temps, de l'acide hippurique impur. On le purifie en le dissolvant dans l'eau bouillante et en le décolorant par le charbon animal.

L'acide hippurique cristallise en prismes à quatre faces, terminées par un sommet dièdre. Bien qu'insipide il rougit fortement le tournesol. Il est peu soluble dans l'eau froide ; il se dissout en grande partie dans l'alcool et très-peu dans l'éther. Sa composition est $C^{18}H^{8}AzO^{5}HO$.

Soumis à l'action de la chaleur il fond, puis se décompose en donnant naissance à de l'acide cyanhydrique, à de l'acide benzoïque, à du benzoate d'ammoniaque, et à plusieurs autres substances non encore bien déterminées. Quelle que soit l'influence sous laquelle se décompose l'acide hippurique, on est certain de trouver parmi les produits de sa décomposition une certaine quantité d'acide benzoïque, ou quelque dérivé de ce même acide. Effectivement, si on le fait bouillir avec de l'oxyde puce de plomb, il s'assimile une partie de l'oxygène de l'oxyde, et il se décompose en acide carbonique, en *benzamide* et en eau.



$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^{18}H^{8}AzO^{5}, HO} + \underset{\text{Oxygène.}}{6\ O} = \underset{\text{Eau.}}{2\,HO} + \underset{\text{Ac. carbonique.}}{4\,CO^{2}} + \underset{\text{Benzamide.}}{C^{14}H^{7}AzO^{2}}$$

Si on le fait bouillir pendant longtemps avec des acides énergiques il s'assimile les éléments de deux molécules d'eau, et il se

dédouble en acide benzoïque et en *glycocolle* (sucre de gélatine).



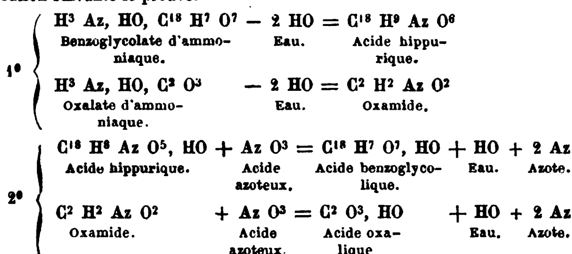
$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^{18} H^8 Az O^5, HO} + \underset{\text{Eau.}}{2 HO} = \underset{\text{Acide benzoïque}}{C^{14} H^5 O^3, HO} + \underset{\text{Glycocolle.}}{C^4 H^5 Az O^4}$$

Lorsqu'on le soumet à l'action oxydante, soit de l'acide sulfurique et du manganèse, soit de l'acide azotique ou de l'hypochlorite de chaux, il se décompose encore et donne naissance à de l'acide benzoïque L'acide azoteux le fait passer à l'état d'acide benzoglycolique ($C^{18} H^8 O^8$)[1], substance qui sous l'influence des acides se décompose en acide benzoïque et en acide glycolique ($C^4 H^4 O^6$). Enfin, si on le met en contact avec les ferments il subit une sorte de fermentation dont un des produits est encore l'acide benzoïque.

Cette dernière réaction nous explique pourquoi on ne trouve d'acide hippurique que dans l'urine fraîche. Les matières animales qu'elle renferme deviennent par la putréfaction autant de ferments; sous leur influence l'acide hippurique se décompose et engendre de l'acide benzoïque. En effet, dans certains pays on tire de l'urine putréfiée de cheval une quantité considérable de ce dernier acide.

Le facile changement de l'acide hippurique en acide benzoïque contraste avec le changement inverse qu'éprouve ce dernier acide sous l'influence de la vie. L'ingestion d'aliments contenant de l'acide benzoïque[2], fait passer de l'acide hippurique dans l'urine.

1. Cette réaction observée par MM. Socoloff et Strecker, a fait penser à ces chimistes que l'acide hippurique était l'amide de l'acide benzoglycolique. Il est certain que l'acide azoteux n'agit pas autrement sur les amides proprement dites. D'ailleurs la comparaison suivante le prouve.



1°

$$\underset{\text{Benzoglycolate d'ammoniaque.}}{H^3 Az, HO, C^{18} H^7 O^7} - \underset{\text{Eau.}}{2 HO} = \underset{\text{Acide hippurique.}}{C^{18} H^9 Az O^6}$$

$$\underset{\text{Oxalate d'ammoniaque.}}{H^3 Az, HO, C^2 O^3} - \underset{\text{Eau.}}{2 HO} = \underset{\text{Oxamide.}}{C^2 H^2 Az O^2}$$

2°

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{C^{18} H^8 Az O^5, HO} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{Az O^3} = \underset{\text{Acide benzoglycolique.}}{C^{18} H^7 O^7, HO} + \underset{\text{Eau.}}{HO} + \underset{\text{Azote.}}{2 Az}$$

$$\underset{\text{Oxamide.}}{C^2 H^2 Az O^2} + \underset{\text{Acide azoteux.}}{Az O^3} = \underset{\text{Acide oxalique}}{C^2 O^3, HO} + \underset{\text{Eau.}}{HO} + \underset{\text{Azote.}}{2 Az}$$

2. Ou bien de l'*acide cinnamique* ($C^{18} H^7 O^3, HO$). On tire cet acide du baume du Pérou. Il est à l'essence de cannelle, ce que l'acide benzoïque est à l'essence d'amandes amères. Il cristallise dans l'eau sous forme de lames nacrées, et dans l'alcool sous forme de prismes, il fond à + 120°, et bout vers + 300°. Il pourrait être confondu avec l'acide benzoïque, mais lorsqu'on le soumet à l'action oxydante de l'acide chromique, il passe à l'état d'*essence de cannelle*.

Ce fait a été signalé par Ure, et constaté ensuite par une foule de chimistes.

Les hippurates sont remarquables par la beauté de leurs cristaux, et parce qu'ils renferment tous un équivalent d'eau (Schwartz). Ils n'ont pas encore reçu d'application.

Maintenant que nous avons passé en revue les substances principales qui sont propres à l'urine, revenons à l'examen de l'urine elle-même considérée dans son ensemble.

Nous avons dit comment il se fait que l'urine normale est tantôt acide, tantôt alcaline. D'après ce que nous venons d'apprendre, nous pouvons nous expliquer pourquoi l'urine, qui est naturellement acide, devient alcaline quelque temps après son émission. Nous n'avons pas oublié que l'urée, sous l'influence des ferments, engendre du carbonate d'ammoniaque : or ce sel est doué d'une forte réaction alcaline. D'un autre côté, parmi les matières albumineuses extractives et colorantes de l'urine, il y en a qui, sous l'influence de l'oxygène de l'air, passent à l'état de ferments. L'alcalinité qui se manifeste dans l'urine non récente provient donc du carbonate d'ammoniaque, qui provient lui-même de la fermentation de l'urée.

En résumé, l'homme à jeun, ou qui n'a mangé que des matières animales, émet toujours de l'urine acide : s'il s'est nourri exclusivement de matières végétales, son urine est alcaline. L'urine qui est acide lors de son émission devient plus tard alcaline, parce que son urée se change en carbonate d'ammoniaque.

Dans quelques circonstances, même en pleine santé, un homme à jeun peut émettre de l'urine alcaline. Cela arrive, par exemple, à la suite de fatigues et d'excès violents. On se rend compte de ce fait si l'on se souvient que l'acide urique peut passer à l'état d'urée lorsqu'il est soumis à l'action d'un excès d'oxygène. Un homme qui se livre à un exercice extraordinaire aspire, dans le même laps de temps, beaucoup plus d'oxygène que dans les circonstances ordinaires, et les phénomènes de combustion qui s'opèrent dans ses vaisseaux capillaires sont nécessairement plus intenses. L'acide urique, se trouvant donc sous l'influence de conditions oxydantes plus prononcées, se transforme en urée, corps neutre qui ne peut, comme le fait l'acide urique, enlever aux phosphates alcalins une partie de leur base et les rendre acides. Dans ce cas, l'alcalinité ne tient pas à la présence des carbonates de potasse et de soude, comme dans l'urine des herbivores, mais à la présence des phosphates neutres de ces mêmes bases, phosphates qui sont, on le sait, doués de réaction alcaline.

Cette explication est en quelque sorte applicable aux variations

que l'on remarque dans l'urine saine, sous le rapport des proportions relatives de l'acide urique et de l'urée. Plus il y a d'urée dans l'urine, moins il y a d'acide urique, et réciproquement : l'urée abonde chez les personnes qui font beaucoup d'exercice ; l'acide urique chez les personnes sédentaires : dans le premier cas, l'acide urique se transforme en urée par suite de la plus grande quantité d'oxygène qui pénètre dans le poumon ; dans le second cas, non-seulement l'acide urique ne s'est pas oxydé, mais de plus sa production a pu être plus abondante, puisque les matières azotées du sang artériel ont éprouvé une combustion incomplète faute d'une respiration énergique.

Voilà les traits principaux de l'urine normale émise par un homme sain dans des circonstances ordinaires. Mais l'urine peut changer de caractère et de composition par des causes accidentelles. Ainsi, l'ingestion d'une grande quantité d'eau augmente immédiatement la sécrétion de l'urine ; la densité de ce liquide est alors plus faible, sa couleur est plus claire, et sa richesse en principes fixes est relativement moindre.

M. Woëhler a fait de nombreuses expériences par lesquelles il a démontré que certaines matières colorantes, bien que combustibles par leur nature, traversent les vaisseaux capillaires sans s'altérer et passent dans l'urine, qu'elles colorent fortement : telles sont la matière colorante de la rhubarbe, de la garance, du campêche, des betteraves rouges, des baies d'airelle, des mûres, des cerises noires, etc., etc. [1].

C'est un fait bien connu que quelques substances, telles que l'opium, le copahu, le safran, l'assa-fœtida, la térébentine, communiquent leur odeur à l'urine, tandis que certaines essences et quelques résines communiquent à l'urine l'odeur de la violette.

Les sels minéraux, les préparations mercurielles, auriques, stibiées et arsénicales sont en grande partie éliminées par les urines ; l'iode se retrouve dans l'urine à l'état d'iodure ; le soufre, l'hydrogène sulfuré et les sulfures, à l'état de sulfates.

D'après cela, on voit que l'urine d'un homme sain peut quelquefois présenter des caractères particuliers dus à des causes accidentelles.

Examinons maintenant l'urine de l'homme malade.

D'après les observations de M. Andral, l'urine morbide conserve toujours son acidité, et si elle la perd, c'est parce qu'elle séjourne dans la vessie, qui est malade elle-même : l'altération

1. Les matières colorantes de la cochenille, de la graine d'Avignon, du tournesol, et de l'orcanette, ne passent jamais dans l'urine.

qu'éprouve alors l'urine est un phénomène purement chimique; mise en contact avec le pus ou autres produits morbides fournis par la vessie, elle se décompose et devient ammoniacale. Dans les maladies inflammatoires, l'urine est généralement foncée en couleur, quelquefois rouge brunâtre, ou même brune, et sa densité est assez élevée.

La proportion de l'urée peut varier dans les maladies inflammatoires; le plus souvent elle augmente, quelquefois elle diminue, ce qui arrive toujours à la suite de saignées abondantes. L'acide urique, au contraire, paraît toujours augmenter; il s'élève, dans certains cas, à 3 et même à 6 p. °/₀ des matières solides.

Quant aux sels, ils diminuent toujours; toutefois, d'après M. Simon, il n'en est pas de même des sulfates. Mais il faut remarquer que l'existence des sulfates dans l'urine est jusqu'à un certain point indépendante de la quantité d'aliments introduite dans l'économie. L'acide sulfurique des urines provient en grande partie de l'oxydation que subit le soufre des matières albuminoïdes sous l'influence de la respiration.

Dans la dernière période des inflammations comme dans un grand nombre d'autres maladies, et surtout le troisième stade de l'accès des fièvres intermittentes, l'urine devient souvent sédimenteuse. Les sédiments sont formés en partie par de l'acide urique ou par des urates; quelquefois ils consistent en mucus, et plus rarement en phosphates insolubles.

Pendant la première période de la *phthisie*, l'urine présente souvent les mêmes caractères que dans les *phlegmasies*. Suivant M. Becquerel, la quantité d'urine sécrétée dans un temps donné diminue beaucoup, tandis que la proportion d'acide urique peut s'élever jusqu'à 5 °/₀ du résidu solide : fait facile à expliquer, car chez les poitrinaires, l'hématose ne pouvant plus s'accomplir librement, la formation des produits moins oxydés que l'urée devient par cela même plus abondante. Cette urine contient aussi beaucoup de graisse, de sorte qu'on en voit parfois surnager le liquide. On conçoit sans peine la présence d'un grand excès de matières grasses dans l'urine des phthisiques, lorsqu'on pense que leurs poumons en sont abondamment pourvus [1].

Dans les *hydropisies*, et surtout dans la *néphrite albumi-*

1. M. Natalis Guyot a observé que dans toutes les affections de poitrine, qui ont pour conséquence de diminuer d'une manière passagère ou durable la fonction respiratoire, dans une étendue plus ou moins grande des poumons, la proportion des matières grasses s'accroît dans les parties devenues imperméables à l'air, et peut alors s'y élever jusqu'à 50 p. °/₀.

neuse, les urines renferment beaucoup d'albumine [1]. Dans cette dernière maladie, l'urine est tellement albumineuse qu'elle se prend en masse par la chaleur. L'urée y est, au contraire, notablement diminuée, et vers la fin de la maladie, lorsque les reins commencent à se désorganiser, on y rencontre souvent du pus.

La diminution de l'urée dans les urines albumineuses tient probablement à une combustion incomplète de l'albumine lors de son passage dans les capillaires, car l'urée représente le résidu de la combustion normale des aliments azotés : aussi a-t-on observé de l'albumine dans l'urine pendant le croup, l'hydropisie-ascite très-développée, la bronchite capillaire, l'emphysème pulmonaire, la phthisie pulmonaire ; chez les femmes enceintes dont la gestation est assez avancée pour gêner la respiration ; on l'a aussi constatée dans la cyanose, dans les lésions spontanées ou traumatiques des centres nerveux déterminant un abaissement de température ; on l'a observée dans le diabète, dans la courbature ; en un mot, dans tous les cas où, par une cause quelconque, l'hématose cesse d'être aussi complète ou aussi rapide que dans les circonstances ordinaires [2].

Dans l'*ictère*, l'urine présente toujours une coloration brune plus ou moins foncée, due à la présence de la matière colorante de la bile.

Dans le *diabète sucré*, l'urine renferme une certaine quantité de glucose. Cette urine se distingue aussi par la présence de l'acide hippurique. Quant à l'urée, sa quantité absolue paraît être la même ; mais elle est infiniment moindre relativement au volume

1. L'urine de certains animaux, des tortues et des grenouilles, contient de l'albumine à l'état normal.

2. Suivant MM. Mialhe et Pressat, l'albumine peut se trouver dans les urines morbides, sous les trois mêmes formes qu'elle affecte dans l'économie normale (voir une note de la xxxiie *leçon*, page 354) : chacune de ces formes, ou de ces états, se rattacherait constamment à des causes pathologiques différentes : l'*albumine normale*, à l'altération profonde des glandes rénales ; l'*albumine amorphe*, à l'inaction des liquides ; l'*albuminose*, au défaut d'assimilation, ou à l'influence cholérique.

D'après ces expérimentateurs, c'est l'albumine amorphe ou caséiforme qui apparait dans la maladie de Bright, et elle est constamment liée à l'altération des liquides dans l'économie.

Quant au passage de l'*albuminose* (albumine devenue soluble, et assimilable) dans les déjections, il est le plus ordinairement déterminé par l'affection cholérique. Alors l'albuminose expulsée n'est plus le produit de la transformation des aliments albuminoïdes par l'acte de la digestion, mais celui de la transformation des principes albumineux du sang et des divers tissus par l'influence probablement fermentifère du virus cholérique : de telle sorte que le ferment morbide et le ferment digestif exerceraient la même action sur les matières albumineuses, l'un pour les faire entrer dans l'économie, l'autre pour les en expulser.

de l'urine que le malade émet dans les vingt-quatre heures, puisque, dans certains cas, ce volume a été de 25 litres.

On a beaucoup discuté sur l'origine du sucre des urines des diabétiques. Depuis les découvertes de M. Bernard, il paraît démontré que, la sécrétion saccharine du foie s'exaltant par des causes morbides, le produit, à cause de sa grande abondance, ne peut plus être brûlé dans les vaisseaux capillaires et passe dans les urines comme une véritable excrétion. On conçoit que, dans ces maladies, l'usage des aliments carbonés doit contribuer à augmenter la formation du sucre : aussi soumet-on les diabétiques à un régime presque exclusivement animal. A cet effet, M. Bouchardat a eu l'idée de faire fabriquer un pain presque entièrement composé de gluten, et dont on s'est bien trouvé dans plusieurs hôpitaux de Paris.

M. Alvaro Reynoso paraît avoir prouvé que toutes les fois qu'il y a un trouble dans les fonctions de la respiration, on trouve du sucre dans les urines. Il a toujours constaté la présence du sucre dans l'urine des malades qui se trouvaient sous l'influence d'un traitement hyposthénisant. Dans l'urine des phthisiques, il a trouvé que la quantité du sucre émise par les voies urinaires de ces malades était d'autant plus grande que la période de la maladie était plus avancée et que les phénomènes inflammatoires étaient plus intenses ; il l'a aussi trouvé dans la pleurésie, la bronchite, l'asthme, l'hystérie et l'épilepsie.

Sous le nom d'*urine chyleuse*, on désigne une urine qui renferme de la matière grasse et de l'albumine ; elle est le plus souvent trouble et même laiteuse ; sa production coïncide presque toujours avec cette altération particulière du sang qui consiste dans la présence d'un grand excès de graisse.

Pendant quelques maladies, l'urée et l'acide urique diminuent considérablement dans l'urine. Suivant M. Vogel fils, le *prurigo formicans* en est un exemple.

Dans l'*hippurie*, l'urine est riche en acide hippurique et très-pauvre en urée.

Dans le *rachitis*, l'urine renferme une quantité considérable de phosphates terreux tenus en dissolution par l'acide lactique qui, lui aussi, s'y trouve en abondance.

L'urine des *chlorotiques* ne renferme pas de fer, etc., etc.

Je n'ai pas l'intention de vous dire les caractères de toutes les urines morbides ; mais, par ces exemples, j'ai voulu vous montrer la liaison qui existe entre la sécrétion urinaire et les principales fonctions de la vie.

Il arrive souvent que certains principes normaux ou anormaux

de l'urine, ne trouvant pas une quantité suffisante de dissolvant, se déposent dans la vessie et même dans les reins. Lorsque ces dépôts restent pulvérulents, ils sont expulsés sous forme de *gravelle;* lorsqu'ils s'agglomèrent, ils constituent les *calculs.*

Les principales substances dont sont formés les calculs et les gravelles sont l'acide urique, l'urate d'ammoniaque, l'urate de soude, le phosphate de chaux, le phosphate ammoniaco-magnésien, le carbonate de chaux, l'oxalate de chaux, la cystine, l'acide xanthique, la silice.

Nous allons décrire brièvement les caractères de plusieurs de ces espèces et les moyens les plus simples pour les reconnaître.

Calculs uriques. — Les calculs d'acide urique sont ordinairement colorés en jaune brun ou rouge brun ; leur surface est en partie lisse, en partie formée de mamelons usés ; leur cassure est rarement cristalline, souvent terreuse; on les reconnaît à la coloration pourpre que l'ammoniaque développe dans le résidu rosé que leur dissolution azotique laisse par l'évaporation.

C'est encore au moyen de cette même réaction qu'on reconnaît les urates, dont la base est décelée d'ailleurs par les réactifs ordinaires. Ainsi le calcul urique, qui, dissous dans la potasse, dégage de l'ammoniaque, est de l'urate d'ammoniaque ; celui qui, étant inciné, laisse un résidu de carbonate de soude, est un urate de cette base. Ces derniers sont très-rares ; néanmoins les concrétions arthritiques en sont essentiellement formées.

Calculs phosphatiques. — Les calculs que l'on rencontre le plus fréquemment après les calculs d'acide urique sont formés par un mélange de phosphate de chaux et de phosphate ammoniaco-magnésien ; ils sont ordinairement arrondis ou un peu allongés ; leur surface est souvent lisse, rarement cristalline ; ils sont d'un blanc gris ou d'un jaune pâle ; leur cassure n'est jamais lamelleuse et présente souvent des petites géodes tapissées de cristaux brillants ; chauffés sur une lame de platine, ils noircissent en dégageant de l'ammoniaque ; ils sont fusibles, en partie solubles dans l'acide acétique étendu et entièrement solubles dans l'acide chlorhydrique. Les dissolutions acides de ces calculs sont précipitées par l'ammoniaque.

Pour reconnaître les éléments des calculs phosphatiques, on commence par les chauffer sur une lame de platine : le dégagement d'ammoniaque annonce déjà la présence de cette substance ; le résidu de la calcination est dissous dans l'acide chlorhydrique ; on ajoute du perchlorure de fer à la dissolution, puis on y verse assez d'ammoniaque pour approcher de la neutralité sans que la liqueur se trouble ; on y verse alors une quantité assez grande

d'acide acétique et quelques cristaux d'acétate de soude : il se forme un dépôt abondant légèrement jaunâtre de phosphate de peroxyde de fer qui contient tout l'acide phosphorique du calcul, si le perchlorure de fer ajouté a été en quantité suffisante. En versant de l'oxalate d'ammoniaque sur la liqueur dont on a séparé le phosphate de fer, on obtient un précipité blanc où se trouve toute la chaux sous forme d'oxalate. Enfin, la liqueur séparée de l'oxalate de chaux est débarrassée, au moyen de l'ammoniaque, de l'excès de fer qu'elle peut contenir ; puis, une fois filtrée, si on la mêle avec un peu de phosphate de soude, il se forme un nouveau précipité qui contiendra la magnésie sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

Calculs d'oxalate de chaux. — Parmi les calculs les plus fréquents, il faut citer ceux qui sont formés par l'oxalate de chaux. On les désigne sous le nom de calculs mûraux parce que leur surface est ordinairement raboteuse et hérissée de mamelons ou d'aspérités qui leur donnent une forme analogue à celle des mûres ; quelquefois leur surface est jonchée de lames cristallines. Ces calculs sont ordinairement bruns et quelquefois noirs, lorsque leur volume est assez considérable ; leur cassure est compacte, granuleuse, parfois cristalline ; chauffés sur une lame de platine, ils se gonflent et se charbonnent, parce qu'ils renferment beaucoup de matière organique ; si on les calcine fortement, ils laissent un résidu de chaux caustique ; ils sont solubles sans effervescence dans l'acide chlorhydrique, réaction qui les distingue des *calculs de carbonate de chaux*, très-rares d'ailleurs chez l'homme.

Calculs de cystine. — La *cystine* est une substance incolore, cristalline, inodore, insoluble dans l'eau et l'alcool, très-soluble dans l'ammoniaque ; sa formule est $C^6H^6AzS^2O^4$; elle joue, à l'égard des acides, le rôle d'une base faible. Pour l'obtenir pure, on dissout dans l'ammoniaque les calculs cystiques pulvérisés, on filtre la dissolution, puis on l'évapore : la cystine se sépare sous forme de petits cristaux.

Les calculs de cystine ne contiennent que des traces de matières étrangères ; en général, ils sont peu volumineux, arrondis, et possèdent une couleur jaune ; leur surface est lisse et présente un aspect luisant et cristallin ; ils sont reconnaissables à l'odeur aliacée qu'ils répandent quand on les jette sur des charbons, à leur solubilité dans l'ammoniaque, et au dépôt cristallin qui se forme dans leur solution ammoniacale concentrée par évaporation ; enfin, on reconnaît aisément la présence du soufre dans ces calculs : en traitant ceux-ci par l'eau régale, il se forme de l'acide sulfurique.

Calculs xanthiques. — L'*oxyde xanthique* (*xanthine*, *acide ureux*) est blanc, peu soluble dans l'eau, soluble dans les carbonates alcalins, les alcalis caustiques et l'acide sulfurique concentré ; il ne diffère de l'acide urique que par deux équivalents d'oxygène de moins : en effet, sa composition est $C^{10} H^4 Az^4 O^4$.

Les calculs formés de cette substance ont une surface tantôt polie et luisante, tantôt mate et terreuse ; leur cassure présente une couleur brune, sans aucune apparence cristalline ou fibreuse ; ils sont formés de couches concentriques faciles à isoler : le frottement suffit pour leur donner un aspect poli et luisant. On distingue les calculs xanthiques des calculs uriques par ce que les premiers sont insolubles dans le carbonate de potasse et par ce que le résidu que leur solution azotique laisse par l'évaporation ne rougit point sous l'influence de l'ammoniaque.

Après avoir indiqué les moyens de reconnaître la nature des matières insolubles qui peuvent se déposer des urines, nous apprendrons à reconnaître et à doser les matières qu'elles peuvent tenir en dissolution ; ces notions sont très-importantes pour les médecins, car elles leur servent pour le diagnostic de certaines maladies.

On cherche ordinairement dans les urines de l'homme l'uréee, l'acide urique et les sels ; mais dans quelques cas particuliers on peut y chercher l'albumine, la bile, l'acide hippurique, le sucre, le fer.

Nous avons déjà dit que lorsqu'on chauffe de l'urine avec de l'hypoazotide, ou bien avec de l'azotite de mercure, il se dégage un mélange à volumes égaux d'azote et d'acide carbonique, mélange qui est proportionnel à la quantité d'urée contenue dans l'urine. Voilà donc un moyen très-sûr pour reconnaître et pour doser l'urée ; mais pour un médecin qui ne pourrait installer des appareils assez compliqués, il serait plus commode, pour arriver au même résultat, de suivre le procédé suivant :

On condense l'urine à une basse température, on reprend le résidu par l'alcool, et on évapore à siccité la dissolution alcoolique : ce deuxième résidu est repris par l'acide azotique étendu, et la nouvelle dissolution est évaporée à son tour ; on obtient ainsi de l'azotate d'urée qu'on sèche avec soin et qu'on pèse. Un gramme de ce sel renferme $0^{gr},487$ d'urée.

La partie que l'alcool n'a pas dissoute se compose de sels minéraux, d'urates et d'acide urique. Si on traite ce mélange par un peu d'acide chlorhydrique, puis par un peu d'alcool faible, on enlève tous les sels minéraux et les bases des urates : ce qui reste en dernier est de l'acide urique.

Si l'on avait intérêt à reconnaître et à doser les sels, comme ils se trouveut tous réunis à l'état de dissolution chlorhydrique alcoolisée, on aurait recours aux moyens ordinaires dont on se sert pour les analyses minérales.

Pour apprécier les sels des urines, le microscope peut, dans quelques cas, fournir des indications fort précieuses. Je vous en donnerai quelques exemples. Le médecin, dont l'œil serait habitué à l'aspect du résidu que laisse sur le porte-objet du microscope une goutte d'urine humaine normale, reconnaîtra aisément si une femme est enceinte. L'urine pendant la gestation renferme beaucoup moins de phosphate et de sulfate de chaux que dans son état normal : or le résidu que laisse une goutte d'urine appauvrie de ces deux sels a un aspect tout particulier que je ne saurais vous décrire, mais qu'un œil exercé reconnaît sans peine.

Dans la phthisie pulmonaire et dans le diabète, le résidu que laisse une goutte d'urine a un aspect collant et visqueux ; il est rayonné et nacré dans les fièvres typhoïdes, les rhumatismes aigus et les pneumonies.

Les observations publiées sur ce sujet sont très-peu nombreuses, mais on conçoit combien il serait aisé, en s'exerçant, de réunir des éléments de diagnostic.

La *présence de l'albumine* dans les urines fraîches est facilement reconnue par l'acide azotique; car vous savez que ce réactif trouble tous les liquides albumineux.

Dans certaines maladies, la quantité d'albumine est si considérable qu'on se contente de chauffer l'urine pour qu'elle se coagule. Mais ce phénomène pourrait ne pas avoir lieu s'il y avait dans l'urine des carbonates alcalins ou ammoniacaux. Pour éviter toute illusion à cet égard, il faut, avant de faire l'expérience, ajouter à l'urine quelques gouttes d'acide acétique. Les carbonates alcalins ou ammoniacaux, une fois saturés, n'empêcheront plus la coagulation de l'albumine.

Quand on se sert d'acide azotique, il y a une cause d'erreur à éviter. Pour que le trouble occasionné dans l'urine par ce réactif ne soit pas une indication trompeuse, il faut attendre que le liquide se soit éclairci; ce n'est qu'ainsi que l'on peut juger si le dépôt a vraiment les caractères propres à l'albumine coagulée. Car il peut arriver que des urines limpides et acides se troublent par l'addition d'un peu d'acide azotique, par cela seul qu'elles tiennent en dissolution de l'acide urique. Cet acide y est dissous à la faveur des phosphates acides : si l'on ajoute de l'acide azotique à l'urine, les sels phosphatés sont décomposés, et l'acide urique, qui ne trouve plus de dissolvant, se dépose. La preuve que l'acide urique

est tenu en dissolution par les phosphates acides est obtenue par l'expérience suivante :

Si l'on ajoute à une dissolution alcaline d'acide urique une quantité d'acide phosphorique suffisante pour rendre la liqueur franchement acide, on ne remarquera aucun trouble; mais, si l'on y ajoute de l'acide azotique, il se forme aussitôt un dépôt d'acide urique : un pareil dépôt a lieu également si l'on verse dans la dissolution urique assez de carbonate d'ammoniaque pour lui donner la réaction alcaline; nouvelle preuve que l'acide urique se sépare de l'urine lorsque les phosphates acides n'existent plus.

L'action du carbonate d'ammoniaque sur l'*urophosphate acide de potasse* explique les dépôts uriques qui se forment spontanément dans certaines urines abandonnées à elles-mêmes. Bien qu'acides au moment de leur émission, ces urines deviennent alcalines par suite de la fermentation de l'urée : alors l'acide urique devient libre.

Pour constater la *présence de la bile*, on précipite l'urine fraîche par l'acétate de barite. Le précipité, traité par l'alcool et l'acide chlorhydrique, donne au liquide une couleur verte. En desséchant le liquide, et en le reprenant par l'eau, la matière colorante de la bile ne se dissout pas.

On peut encore se borner à traiter l'urine par l'éther sulfurique, qui se charge de la matière colorante de la bile, et vient former à la surface du liquide une couche d'un jaune plus ou moins verdâtre.

On découvre de petites quantités d'*acide hippurique* en concentrant l'urine par évaporation, et en y ajoutant un peu d'acide chlorhydrique. Au bout de plusieurs heures il se forme des aiguilles cristallines d'acide hippurique.

Dans le diabète il importe souvent au médecin, pour se rendre compte de la marche de la maladie, de doser, de temps à autre, la quantité de glucose qui se trouve dans l'urine du malade. Le moyen le plus expéditif et le plus exact est celui des procédés optiques. Si l'on n'a pas les appareils nécessaires, on ajoute de la levure de bière à une quantité connue d'urine, et on juge d'après le volume d'acide carbonique que la fermentation fait dégager, la quantité de glucose contenue dans l'urine elle-même. Lorsqu'il s'agit de constater des quantités de sucre trop faibles pour être appréciées par les moyens indiqués, on peut suivre le procédé de Runge : ce procédé consiste à dessécher au bain-marie, dans une tasse de porcelaine, quelques gouttes d'urine; on arrose le résidu avec de l'acide sulfurique étendu de six parties d'eau, et on le chauffe à une douce chaleur. Une couleur noire se développe aus-

sitôt, lors même que l'urine n'aurait contenu qu'un millième de glucose.

M. Maumené a proposé un moyen encore plus commode. Il trempe pendant trois à quatre minutes des bandelettes de mérinos blanc dans une liqueur formée d'une partie de bichlorure d'étain du commerce ($SnCl^2 + 5aq$) et de deux parties d'eau. Il égoutte et sèche au bain-marie les bandelettes de mérinos sur un morceau de même étoffe. Lorsqu'on veut se servir d'un tissu ainsi préparé il suffit d'y déposer une goutte d'urine et de le placer au-dessus d'un charbon rouge, ou de la flamme d'une lampe. Si, dans l'espace d'une minute, il se manifeste sur la partie mouillée une tache brune très-visible, c'est un indice que l'urine renferme du glucose.

On peut également se servir du réactif de Frommherz (voir *leçon* XXIIe, p. 41) pour constater la présence du glucose dans l'urine; mais pour que ce réactif réussisse il faut prendre les précautions suivantes: On traite préalablement l'urine, d'abord par l'acétate de plomb qui précipite les matières organiques, et ensuite par le carbonate de soude qui précipite l'acétate de plomb; après quoi on concentre l'urine, on ajoute le réactif, et on fait bouillir. Sans ces précautions indispensables pour priver l'urine de ses matières organiques, la présence du glucose ne se trouve pas assez nettement accusée, ou même il se produit des réactions capables de faire soupçonner l'existence de ce principe quand il n'y en a pas une seule trace dans l'urine. (Michea, et Alvaro Reynoso.)

Enfin la *présence du fer* (donnée importante dans les cas de chlorose) est décelée par le prussiate jaune de potasse, qui détermine dans l'urine une coloration bleue plus ou moins intense due au bleu de Prusse.

Tels sont les faits principaux qui se rattachent à l'histoire chimique de l'urine. Il ne nous reste plus qu'à dire quelques mots sur les applications, malheureusement trop resteintes, de cette excrétion.

L'urine peut servir partout où le carbonate d'ammoniaque joue un rôle : aussi l'avons-nous vue employée en teinture dans les cas où l'action de ce sel est nécessaire. A ce point de vue, l'usage le plus considérable qu'on pourrait en faire serait incontestablement celui d'engrais. Malheureusement on ne se préoccupe point assez de l'emploi utile de l'urine. Si l'on se souvenait que chaque kilogramme de ce liquide renferme à peu près la même quantité d'azote qu'un kilogramme de froment, et qu'un homme adulte en émet en moyenne 400 litres par an, on serait étonné d'une pareille insouciance; insouciance d'autant moins

excusable que c'est déjà un fait acquis à l'art agricole que l'urine, convenablement employée comme engrais, est un des meilleurs agents de fertilisation.

L'urine ne fertilise pas seulement par son azote, mais aussi par ses matières fixes, et spécialement par les phosphates. Aussi pourrait-on en rendre l'emploi plus commode, en isolant celles de ses parties qui sont les plus actives.

Si, d'après M. Boussingault, on introduisait dans une masse d'urine une certaine quantité de sulfate de magnésie, il se formerait peu à peu un dépôt qui renfermerait tout l'acide phosphorique et presque tout l'azote, sous forme de phosphate-ammoniaco-magnésien. Ce sel, représentant la partie essentiellement active de l'urine, serait d'un emploi beaucoup plus commode que cette dernière.

L'urine se putréfie avec le temps et engendre du carbonate d'ammoniaque, qui, par suite de sa volatilité, se disperse en partie dans l'air et amoindrit la faculté fertilisante de l'urine elle-même. On prévient cette dispersion en ajoutant à chaque hectolitre de liquide une demi-once d'acide sulfurique, ou une once d'acide chlorhydrique.

Tout ce qui chez l'homme et les mammifères n'est pas absorbé dans le tube intestinal par le système lymphatique ou par le système veineux, constitue ce que l'on appelle les *fèces* ou les excréments solides. On ne doit pas considérer ce résidu de la nourriture comme représentant la matière alimentaire ingérée, moins la portion qui a été absorbée, mais bien comme ce même résidu, altéré, modifié, ayant acquis des propriétés et un aspect particuliers. D'ailleurs à ce résidu excrémentiel s'ajoutent les liquides secrétés par les différentes parties du tube intestinal : en effet, on y trouve du mucus, de l'albumine, même de la bile. Voici l'analyse des excréments humains d'après Berzélius.

Eau			73,3
Matières solubles dans l'eau	bile	0,9	5,7
	albumine	0,9	
	matière extractives	2,7	
	sels chlorures.., carbonates, sulfates... alcalins. phosphates terreux.	1,2	
Résidu insoluble des aliments digérés			7,0
Matières insolubles qui s'ajoutent dans le tube intestinal	mucus... graisse... résine biliaire, etc.		14,0
			100,0

Il est inutile de dire que cette composition ne s'applique qu'au cas spécial dont s'est occupé l'analyste, mais elle suffit pour donner une idée des principes dont se composent les excréments.

Chez l'*enfant nouveau-né*, le canal intestinal contient une matière brune et poisseuse, le *méconium*, qui est évacuée dans les premiers jours après la naissance, par suite, à ce que l'on dit, de l'action laxative du *colostrum* (*leçon* XXIIIe, page 384). Le méconium n'a généralement ni odeur, ni saveur. Il produit des taches difficiles à enlever par le lavage; elles proviennent de la bile du fœtus, à laquelle il faut aussi attribuer la *cholestérine*, qu'il contient toujours en quantité considérable. Les cendres du méconium ne diffèrent de celles des excréments ordinaires, que par des sulfates en moins : aussi sont-elles exclusivement formées de chlorures, de carbonates alcalins et de phosphates terreux.

Voici l'analyse d'un méconium par M. Simon :

Cholestérine	16
Matière extractive et produits biliaires	24
Matière analogue à la caséine	34
Épithélium, mucus, albumine	26
	100

La composition des excréments doit varier suivant la nourriture : ainsi les fèces des herbivores diffèrent de celles des carnivores. On s'aperçoit de ces différences lors de l'application des matières fécales à la culture des terres. Comme on mesure la valeur de cette sorte d'engrais par la quantité absolue d'azote et de phosphates qu'ils contiennent, les agriculteurs savent que les excréments des herbivores sont moins azotés et moins phosphatés que ceux des omnivores, et que les excréments de ces derniers valent encore moins que ceux des carnivores.

D'après cela, il est évident que les matières excrémentielles humaines doivent, par leur efficacité, l'emporter sur celles du cheval et de la vache : cependant on ne se préoccupe guère de leur emploi comme engrais.

Je répéterai ici ce que j'ai dit à propos de l'urine : si, au lieu de gaspiller ou de dérober les excréments, on les ménageait pour les utiliser en agriculture, nous pourrions tirer de nous-mêmes une grande partie des éléments qui serviraient plus tard à nous nourrir.

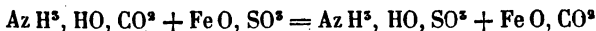
Il est vrai que, depuis quelque temps, les sciences et particulièrement la chimie se sont appliquées à écarter les obstacles qui entravent l'utilisation des matières fécales. Ces obstacles con-

sistent dans la fétidité et dans les dangers d'asphyxie lorsqu'on remue de grandes masses de ces matières.

La chimie, en rendant les vidanges salubres, a fait faire un véritable progrès à l'hygiène publique et à l'agriculture. Cette dernière conquête scientifique est assez importante pour que nous lui consacrions les derniers moments de cette séance.

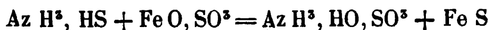
Quand on se rappelle la composition des matières fécales humaines liquides et solides, on devine que par leur décomposition il doit se former du carbonate et de l'hydrosulfate d'ammoniaque : l'urée contenue dans l'urine, le soufre qui fait partie de l'albumine et des détritus excrémentiels expliquent la formation de ces deux sels : or le premier est fétide, l'autre est fétide et asphyxiant à la fois : il importe donc de les décomposer et de prévenir leurs effets délétères.

Pour atteindre ce but, on s'est servi principalement de protosulfate de fer ou couperose verte. Effectivement, lorsque dans nos laboratoires nous mêlons ensemble des dissolutions de tous ces sels, nous obtenons d'une part du sulfate d'ammoniaque, de l'autre du sulfure et du carbonate de fer.



$$\text{Az H}^3, \text{HO}, \text{CO}^2 + \text{Fe O}, \text{SO}^3 = \text{Az H}^3, \text{HO}, \text{SO}^3 + \text{Fe O}, \text{CO}^2$$

Carbonate d'ammoniaque. Sulfate de fer. Sulfate d'ammoniaque. Carbonate de fer.



$$\text{Az H}^3, \text{HS} + \text{Fe O}, \text{SO}^3 = \text{Az H}^3, \text{HO}, \text{SO}^3 + \text{Fe S}$$

Hydrosulfate d'ammoniaque. Sulfure de fer.

Tous ces produits sont inodores, et le sulfate d'ammoniaque n'est pas volatil. On conçoit donc qu'en introduisant du sulfate de fer dans les fosses d'aisance au fur et à mesure que les matières fécales s'y accumulent, on prévienne le dégagement du carbonate et de l'hydrosulfate d'ammoniaque ; on conçoit également que ces deux sels soient décomposés lorsque, déjà formés dans les fosses, on les met en contact avec une suffisante quantité du même réactif, au moment de la vidange.

Tels sont les principaux phénomènes chimiques qui ont pour résultat l'assainissement et la désinfection des matières fécales : néanmoins, dans la pratique, on facilite l'action du sulfate de fer en faisant intervenir d'autres substances, que pour le cas actuel on pourrait appeler auxiliaires.

C'est M. Siret, pharmacien à Meaux, qui, le premier, est parvenu à rendre praticable et à régulariser la désinfection préventive des fosses d'aisances. Il prépare une poudre composée de sulfate de fer, de sulfate de chaux, de houille, de goudron, de charbon de

bois et de chaux vive, dont 15 à 18 grammes introduits tous les jours dans les latrines, suffisent pour prévenir l'infection qui proviendrait des déjections journalières d'un seul individu. Le sulfate de chaux agit comme le sulfate de fer : la chaux se trouve dans le mélange pour neutraliser le sulfate de fer que l'action de l'air rend acide[1] ; le charbon est antiseptique, la houille et le goudron jouent le rôle d'opercules, en ce sens qu'ils s'étalent à la surface des liquides excrémentiels, entravent la sortie des gaz, et facilitent ainsi l'action chimique des sels neutres métalliques et terreux.

M. Paulet, en se fondant sur les mêmes principes que M. Siret, fait connaître un moyen immédiat de désinfecter les fosses au moment de la vidange. Il se sert d'un mélange de sulfate de fer et de savon, qu'il emploie dans la proportion de 3 à 3 $\frac{1}{2}$ kilogrammes par hectolitre de matières fécales putréfiées.

Le savon joue ici le même rôle (mais d'une manière encore plus heureuse) que la chaux, la houille et le goudron, dans le mélange de M. Siret.

L'alcalinité, propre au savon, neutralise le sulfate de fer, et la réaction qui s'opère entre le sulfate d'ammoniaque et le savon lui-même, doit donner lieu à du savon ammoniacal, qui par sa nature grasse enduit la matière des vidanges, et entrave le dégagement de leurs exhalaisons.

Le procédé de désinfection le plus suivi consiste à enlever, au moyen d'une pompe, les liquides des fosses d'aisances, et à verser sur le dépôt pâteux environ 2 p. 0/0 de solution saturée de sulfate de sesquioxyde de fer mêlé de sulfate de cuivre.

M. Quesnet désinfecte et clarifie les liquides dans les fosses, en y mêlant une émulsion d'un demi-litre d'huile battue avec deux litres et demi de solution saturée de sulfate de zinc par hectolitre de liquide infect.

Il est évident que la désinfection préventive est préférable à la désinfection immédiate. Dans le premier cas, le principe désinfectant a pu se mêler intimement avec les matières stercorales, et a préparé de cette manière une vidange commode. Dans le second cas, ce principe devant agir tout à coup sur de grandes masses, doit nécessairement rencontrer des obstacles éventuels qui, entravant son action, rendent le résultat moins complet. En effet, le mélange désinfectant ne peut agir qu'autant qu'il est mêlé avec la masse entière accumulée dans la fosse ; mais le brassage des matières solides qui forment un fond compacte et serré devient

1. Il est indispensable que les sels métalliques désinfectants soient parfaitement neutres, autrement ils laisseraient échapper de l'hydrogène sulfuré.

très-difficile sur de grandes quantités de matières : au surplus, ce brassage, indispensable pour arriver à la désinfection, est impossible quand les fosses sont closes.

C'est donc à la méthode préventive qu'il faut donner la préférence. De cette manière on rend les vidanges inodores, et en même temps on évite la mauvaise odeur dans les appartements où se trouvent des latrines qui ne sont pas assez bien organisées pour empêcher la sortie des gaz fétides.

Ces procédés sont devenus plus efficaces, et d'une application plus facile, depuis qu'on a imaginé des appareils propres à opérer la séparation des solides et des liquides, de manière à désinfecter les premiers et à rendre les seconds impropres à se putréfier.

L'appareil de séparation de M. Huguin se compose de deux cylindres concentriques, dont l'espace annulaire est de 3 centimètres. Le cylindre intérieur est criblé de trous, retient les matières solides, et laisse échapper les liquides qui tombent dans le fond du vase extérieur : d'ici elles passent dans le réservoir en tôle galvanisée.

Avant l'enlèvement définitif des liquides (eaux vannes), on introduit dans le réservoir une dissolution de sulfate de fer, et on agite pendant quelque temps. Les matières solides qui sont restées dans le tube central sont désinfectées par les procédés connus.

L'appareil de séparation inventé par M. Bellicard est construit d'après le principe que les liquides, dans leur chute, s'écartent un peu de la verticale et suivent les sinuosités de telle ou telle courbe, tandis que les solides tombent au contraire verticalement.

Par l'étude des principales excrétions, nous avons complété l'examen des phénomènes chimiques de la nutrition.

Il nous reste à considérer l'animal dans son ensemble, abstraction faite de ses fonctions physiologiques.

XXXVᵉ LEÇON

PEAU ET SES PROLONGEMENTS. — SUBSTANCE NERVEUSE. — SUBSTANCE MUSCULAIRE. — OS.

SOMMAIRE. — *Épiderme.* — Action de la chaleur, de l'eau, des acides sur l'épiderme. — Épaississement de l'épiderme. — *Callosités.* — *Matière cornée.* — Analogie entre la composition des *poils* et celle de la *matière cornée.* — *Plumes.* — *Écailles de reptiles.* — *Tissu papillaire.* — Sa structure. — Il renferme la matière colorante de la peau. — *Peau* proprement dite. — Action des différents réactifs sur la peau. — Action de l'eau bouillante sur la peau. — *Colle* et *gélatine.* — Différentes matières qui servent à les préparer. — Fabrication de la *colle forte* et de l'*ichthocolle.* — Fabrication de la *gélatine alimentaire* et des bouillons de gélatine. — Propriétés chimiques de la *gélatine* et de la *chondrine.* — *Sucre de gélatine,* ou *glycocolle.* — *Matière des nerfs.* — *Matière cérébrale.* — *Acide cérébérique.* — *Acide oléophosphorique.* — *Matière des muscles.* — *Créatine.* — *Créatinine.* — *Sarkosine.* — *Acide inosique.* — *Inosite.* — Os. — Exemple de leur composition chez l'homme adulte et chez l'enfant nouveau-né. — Os de différentes espèces d'animaux. — *Dents.* — *Os dentaire.* — *Cément.* — *Test.* — *Écailles.* — *Os fossiles.* — *Matières des exostoses.* — *Os des rachitiques.* — *Os cariés.* — Usages techniques des os.

Messieurs,

Nous nous proposons, dans cette leçon, d'examiner l'animal dans son ensemble. Nous commencerons par son enveloppe, la peau ; nous étudierons ensuite la matière nerveuse, qui est pour ainsi dire le véhicule de la vie ; puis, nous examinerons la substance musculaire, qui joue un si grand rôle dans la locomotion ; enfin, nous nous occuperons des os, qui constituent la charpente ou le point d'appui de tous les organes.

La *peau* se compose principalement de trois parties :

1re L'*épiderme*, ou *cuticule;*
2e Le *tissu papillaire*, ou *réticulaire;*
3e Le *derme*, ou *vraie peau* [1].

L'épiderme forme un feuillet mince, étalé sur le derme ; il est parsemé d'une multitude de petits trous, dont les uns laissent passer les poils et les autres donnent issue à la matière de la

1. La peau se continue avec les membranes muqueuses qui revêtent l'intérieur des cavités du corps. Celles-ci, comme la peau, sont formées d'un derme et d'un épiderme cutanés. L'épiderme des membranes muqueuses est désigné sous le nom d'*épithélium.*

transpiration. L'épiderme se détache du tissu papillaire par la macération dans l'eau et aussi par l'effet des inflammations cutanées. Dans certaines parties du corps, telles que la plante des pieds et la paume des mains, l'épiderme a plus d'épaisseur et se compose de plusieurs feuilles superposées; sa texture est lamelleuse, et il est dépourvu de vaisseaux et de nerfs.

Chauffé à une forte chaleur, l'épiderme fond sans se boursoufler, prend feu et brûle avec une flamme claire; quand il est resté longtemps dans l'eau, il devient cassant, et lorsqu'on le fait bouillir avec ce liquide, il ne se racornit ni ne se dissout; mais s'il est très-épais, il se partage en plusieurs lamelles.

L'acide sulfurique concentré ramollit d'abord l'épiderme, puis il le dissout : de là vient que cet acide produit la sensation d'un corps huileux quand on frotte les doigts les uns contre les autres, après les y avoir trempés.

L'acide azotique l'attaque moins facilement, mais il lui communique une couleur jaune qui persiste jusqu'à ce que l'épiderme soit usé.

L'épiderme est facilement dissous par les alcalis caustiques : aussi les personnes qui gardent longtemps leurs mains dans la lessive y acquièrent une sensibilité douloureuse. L'action des sels rend l'épiderme sec et rude. Les sulfures alcalins, les nitrates d'argent ou de mercure lui communiquent différentes colorations permanentes qui finissent par devenir très-foncées ou noires. Diverses couleurs végétales colorent l'épiderme pendant qu'il adhère encore à la peau vivante. On en a un exemple dans les tatouages.

L'épiderme s'accumule quelquefois sur différents points du corps et forme ce que l'on appelle les *callosités*. La *matière cornée* est également considérée comme une dépendance de l'épiderme : aussi les cornes, les ongles, les griffes et les sabots des animaux présentent une composition et des propriétés qui ressemblent considérablement à la composition et aux propriétés de l'épiderme.

On doit à M. Scheerer l'analyse des cornes de buffle et des ongles d'homme. M. Tilanus a analysé de son côté les cornes de vache. Voici les résultats de leurs expériences :

	Ongles d'homme.	Cornes de buffle.	Cornes de vache.
Carbone	51,09	51,40	50,94
Hydrogène	6,82	6,78	6,65
Oxygène.. } Soufre.... }	25,18	24,39	26,13
Azote	16,91	17,43	16,28
	100,00	100,00	10,000

Ces matières, étant très-riches en azote, sont employées comme des engrais doués d'une action lente, mais durable. La corne est employée principalement pour la fabrication des ouvrages tournés ou moulés, pour celle des limbes gradués, des instruments de physique, des échelles géométriques, etc., etc.

Bien qu'on ne puisse rapprocher la formation des *poils*, des *cheveux* et des *plumes*, de celle de la matière cornée, cependant on ne sépare pas ces substances sous le rapport de leur composition et de leurs réactions. Ces productions naissent du côté interne de la peau, qu'elles traversent par des petits canaux.

Chaque poil se compose d'un tube entouré extérieurement de petits prolongements écailleux dont les pointes regardent l'extrémité libre du poil. Le canal renferme un organe délié qui élabore des liquides et qui, dans certaines maladies (plique polonaise), se gonfle assez pour laisser suinter, quand on le coupe, un liquide quelquefois sanguinolent.

M. Morin de Genève a fait tout récemment des études micro scopiques sur les cheveux humains, et les poils de certains ani maux (*Journal de pharmacie et de chimie*, troisième série . tome 22, page 254), d'où il résulte qu'on ne trouve ni dans la forme des bulbes, ni dans les ramifications épidermiques de la tige, ni dans la grosseur, un caractère qui distingue positivement les poils de l'homme de ceux des animaux : et bien que la transparence soit générale dans les poils humains, tandis qu'elle manque complétement dans un grand nombre d'animaux, et qu'elle n'est que partielle dans quelques autres, ces différences ne sont pas absolues au point d'en pouvoir tirer des conclusions rigoureuses. Toutefois la forme assez généralement conique des poils d'animaux, de la base à la pointe, peut être employée utilement pour les distinguer des cheveux dont la forme est cylindrique.

Les différentes couleurs des poils dépendent d'une graisse diversement colorée. Les poils noirs contiennent une huile grise verdâtre, les rouges une huile rouge, les blancs une huile incolore.

Voici la composition moyenne des cheveux et des poils :

Carbone	50,0
Hydrogène	6,4
Azote	17,0
Soufre	5,0
Oxygène	21,6
	100,0

Les matières fixes minérales dont se composent leurs cendres sont l'oxyde de fer et de manganèse, le phosphate et le carbonate de chaux, beaucoup de silice. La cendre des cheveux et des poils blancs contient, en outre, du phosphate de magnésie.

Les réactions chimiques de la matière pileuse sont à peu près les mêmes que celles de la corne et de l'épiderme : aussi voit-on les poils se colorer sous l'action de certains sels métalliques et de certaines matières végétales[1] ; on les voit se dissoudre par l'action des alcalis caustiques[2], fondre par la chaleur, etc., etc.

Les plumes sont aux oiseaux ce que les poils sont aux mammifères ; elles se composent de deux parties : la barbe et le tuyau. Voici leur analyse d'après M. Scheerer :

	Barbe de plume.	Tuyau de plume.
Carbone	52,47	52,42
Hydrogène	7,11	7,21
Azote	17,68	17,89
Oxygène et soufre	22,74	22,48
	100,00	100,00

Les cendres des plumes sont très-siliceuses et renferment les mêmes principes que les cendres des poils.

Les écailles des reptiles paraissent formées de la même substance que les cornes et les poils ; cependant elles sont moins destinées à abriter du froid le corps qu'à le garantir des chocs extérieurs.

Quant aux écailles des poissons, nous en parlerons en même temps que des os.

Le *tissu papillaire* couvre le côté externe de la peau proprement dite et se trouve immédiatement entre elle et l'épiderme ; il est mince, mou et extrêmement sensible ; il est composé de vaisseaux et de nerfs qui pénètrent à travers la peau et se répandent à sa surface pour y devenir le siége du toucher.

La matière qui colore diversement la peau chez les différents

1. On teint en noir les cheveux et surtout la barbe, au moyen d'une dissolution éthérée d'azotate d'argent, ou mieux encore en les frottant avec une pomade formée de nitrate d'argent, d'hydrate de chaux, de graisse et d'huile. C'est par ce dernier moyen qu'on noircit les taches blanches qui se produisent sur le dos des chevaux à la suite des blessures occasionnées par la pression de la selle.

Une autre manière de noircir les poils consiste à faire une bouillie avec une partie de minium, quatre de chaux éteinte, et une faible dissolution de bicarbonate de potasse. On en enduit les cheveux qu'on recouvre avec un bonnet de taffetas ciré.

Dans les deux cas, la coloration tient à la formation d'un sulfure métallique aux dépens du soufre des poils.

2. L'action des *épilatoires* est fondée sur cette propriété. Les Turcs détruisent leurs cheveux, en les couvrant pendant longtemps d'une pâte faite avec une partie d'orpiment, neuf parties de chaux et de l'eau.

peuples se trouve dans le tissu papillaire. On n'a pas encore essayé de l'isoler ; on sait seulement qu'elle se trouve dissoute dans la graisse.

Lorsque la peau est détruite par une cause quelconque, le corps papillaire ne se régénère pas : la portion perdue est remplacée par du tissu cellulaire, et le lieu qu'elle occupait reste sans couleur ; c'est ce que l'on appelle une *cicatrice.*

La *peau* proprement dite (corium) enveloppe immédiatement les muscles et les os ; elle forme un tissu d'innombrables fibres très-déliées qui se croisent dans toutes les directions possibles et laissent entre elles une multitude de petites ouvertures qui, plus larges au côté interne, se rétrécissent en gagnant la surface. La peau n'a pas la même épaisseur partout : elle est plus épaisse au dos que sur le ventre ; dans beaucoup d'endroits, on trouve immédiatement au-dessous d'elle une couche épaisse de tissu cellulaire plein de graisse qui contribue beaucoup à rendre la température des parties sous-jacentes indépendante de celle de l'air extérieur.

La peau, débarrassée de tout ce qui lui est étranger, devient, par la dessiccation, jaunâtre, demi-translucide et raide, mais flexible et non cassante ; quand on la plonge dans l'eau, elle reprend sa mollesse primitive ; à la température ordinaire, elle est insoluble dans l'eau ; mais si on la fait bouillir longtemps, elle se ramollit, puis devient muqueuse et translucide, et enfin elle se dissout ; après le refroidissement, la dissolution se prend en gelée et forme ce que l'on appelle la *gélatine :* la peau est alors convertie en *colle.*

La rapidité avec laquelle se dissout la peau de différents animaux varie beaucoup. La peau des animaux forts et adultes tarde à se convertir en colle. Celle des poissons, des petits oiseaux et des petits mammifères se dissout aisément, de manière qu'il suffit de la tenir longtemps humectée avec de l'eau à $+ 20°$ ou $+ 25°$ pour qu'elle se convertise en une gelée qui se solidifie avec peine et reste à demi liquide.

La peau n'est point dissoute par l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences ; mais les acides et les alcalis étendus à un certain degré, la convertissent en colle, même à la température ordinaire.

Lorsqu'on abandonne, dans une dissolution de persulfate de fer ou de bichlorure de mercure, de la peau ramollie, elle se combine peu à peu avec le sel métallique et devient imputrescible. C'est en utilisant cette propriété qu'on conservait jadis les cadavres.

La peau devient également imputrescible lorsqu'on la plonge dans une infusion de quelque plante contenant du tannin : elle se *tanne*, comme on dit.

Les propriétés les plus remarquables de la peau sont donc : 1° de se transformer en colle ; 2° de se tanner. C'est sur ces deux propriétés que sont fondées deux grandes industries : la *fabrication de la colle* et la *tannerie*. Nous avons déjà parlé de cette dernière (voir *leçon* XXXe, pages 304 à 309) : il nous reste à parler de la première.

La peau n'est pas la seule matière employée pour la préparation de la colle : tous les tissus animaux qui, par l'ébullition, se dissolvent dans l'eau peuvent servir à cette fabrication. Cependant nous verrons plus tard que le produit provenant des cartilages, bien que semblable pour l'aspect à celui qui provient des autres parties, en diffère néanmoins sous le rapport des propriétés chimiques.

Les diverses colles-fortes et la gélatine sont, pour le chimiste, une seule et même chose : mais il n'en est pas ainsi pour les arts ; aussi diviserons-nous notre étude en deux parties : la première comprendra les *colles-fortes*, la seconde la *gélatine alimentaire.*

Vous voyez inscrites au tableau les matières premières (*colles-matières*) destinées à être converties en colle, et dont la préparation préalable constitue une branche particulière d'industrie.

MATIÈRES PRINCIPALES QUI SERVENT A LA FABRICATION DE LA COLLE, ET LEUR RENDEMENT.

Nom de la matière.	Rendement en colle.
Brochettes [1]	44 à 45 %
Buénos-Ayres [2]	56 à 60
Patins [3]	35
Nerfs [4]	15 à 18
Rognures des parchemineries	62
Rognures des tanneries	38 à 42
Surons d'indigo [5]	50 à 55
Peaux de têtes de veau	44 à 48

Lorsqu'on ne peut se servir des *colles-matières* fraiches,

1. Pellicules minces que le mégissier enlève sur les peaux.
2. Rognures de cuirs étrangers, et attaches des caisses d'emballage venant du Brésil.
3. Gros tendons que l'on enlève avec des petits os derrière les 4 jambes du bœuf.
4. Tendons tirés des jambes et des parties charnues des chevaux.
5. Peaux épaisses qui servent à emballer l'indigo.

on en prévient l'altération en les faisant macérer pendant deux à trois semaines dans un lait de chaux que l'on renouvelle plusieurs fois; ensuite on les égoutte et on les sèche en plein air.

L'eau de chaux sert à dissoudre le sang et quelques parties molles; elle attaque l'épiderme et prédispose le tissu à se transformer plus rapidement en colle.

Avant d'employer les *colles-matières*, on les immerge de nouveau dans un lait de chaux faible où elles doivent se gonfler. On les rince et on les met à égoutter sur des claies, afin de carbonater la chaux libre dont elles sont imprégnées, chaux qui altérerait la colle au moment de son extraction.

Les colles-matières, ainsi préparées, sont introduites dans une chaudière placée directement au-dessus du foyer, et dont le fond, bombé intérieurement, est muni d'un robinet à sa partie la plus déclive; elles sont soutenues par une espèce de double fond criblé et suspendu; de sorte qu'elles ne se trouvent jamais en contact avec les parois frappées par la flamme : leur volume doit être assez grand pour que la chaudière en soit comble, et l'eau qu'on y ajoute ne doit pas dépasser les $\frac{2}{3}$ de la hauteur de la chaudière elle-même. Si l'eau est déjà chaude l'opération n'en marche que plus vite. Aussi utilise-t-on, à cet effet, la chaleur perdue du fourneau.

Tout étant disposé, on allume le feu sous la chaudière. Dès que l'ébullition commence, les matières s'affaissent, le liquide augmente et finit par les submerger. On renouvelle alors les surfaces en agitant la masse avec une spatule en bois, et en soutirant une partie de la dissolution qu'on verse de nouveau dans la chaudière. On termine l'opération, soit en fractionnant les produits de la dissolution de manière à ce qu'ils restent le moins possible sur le feu, soit en ajoutant en une seule fois toute la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre la colle, et en prolongeant la cuite jusqu'à ce que toutes les matières soient fondues.

Le premier procédé donne les meilleurs produits; l'autre donne des produits d'assez belle apparence, mais de qualité inférieure : cette différence tient à ce que la colle qui s'est formée pendant les premières heures de l'opération, restant exposée jusqu'à la fin à la température de l'ébullition, s'altère inévitablement.

Lorsqu'on opère par la méthode des produits fractionnés, on emploie l'appareil qui est représenté par la figure 104.

La chaudière inférieure A est un bain-marie qui sert à la clarification de la colle. La chaudière intermédiaire B est chauffée par un fourneau particulier, et elle est destinée à l'extraction de la

colle. La chaudière supérieure C, chauffée à flammes perdues, fournit l'eau d'alimentation.

Dès que le liquide contenu dans la chaudière B est assez concentré pour se prendre en gelée consistante, en se refroidissant, on arrête le feu en *o*, puis on ouvre le robinet *r*; le liquide passe alors dans la chaudière A, déjà chauffée à + 100°, où il doit séjourner pendant quatre à cinq heures. Dans ce laps de temps il se

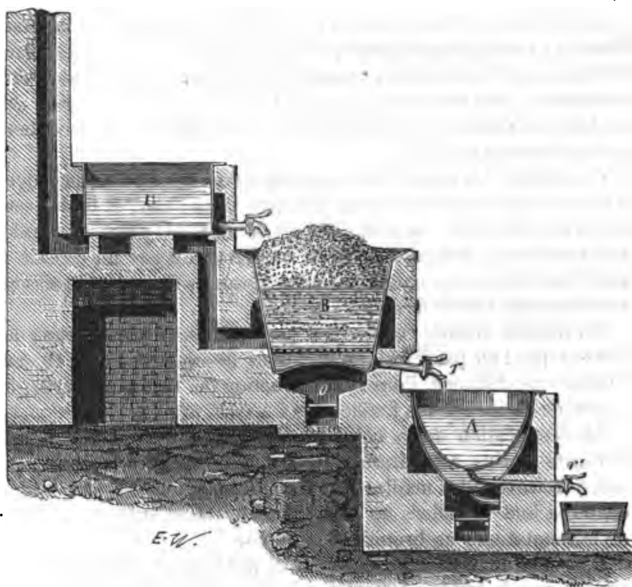


Fig. 104.

clarifie, laisse déposer toutes les impuretés qu'il tenait en suspension, et il se prépare à être soutiré par le robinet *r'* pour entrer dans les moules.

Pendant que le dépôt se fait on remplit de nouveau la chaudière B avec de l'eau chaude, et on continue l'ébullition jusqu'à ce que l'on ait obtenu une seconde solution gélatineuse suffisamment concentrée, que l'on fait passer à son tour en A. Enfin, on répète une troisième opération : mais comme le liquide que l'on obtient en dernier n'est plus assez dense pour se prendre en masse, on le concentre par l'addition des rognures de colle d'une opération

précédente. Si cela ne suffit pas, on évapore vivement la solution, et dès qu'elle est assez concentrée, on la clarifie en y ajoutant peu à peu $\frac{1}{500}$ d'alun en poudre, et en laissant la masse en repos pendant quatre à cinq heures avant de la soutirer.

Les trois cuites successives donnent évidemment des colles de qualités différentes; cependant celles qui proviennent des deux dernières sont encore supérieures à la colle préparée par une cuisson continue.

Les moules où l'on reçoit la dissolution en sortant de la chaudière A, sont ordinairement en bois de sapin, et ont une forme rectangulaire légèrement pyramidale. Leur emplacement doit être maintenu à une température aussi basse que possible, pour que au bout de douze à dix-huit heures la dissolution qu'ils contiennent se prenne en gelée.

On détache les pains gélatineux des parois des moules au moyen d'une grande lame de couteau trempée dans l'eau, et on les renverse sur une table mouillée. On divise alors les pains en feuilles horizontales au moyen d'un fil de cuivre tendu sur un châssis et guidé par des règles entaillées à des distances égales à l'épaisseur voulue d'une feuille de colle.

On dispose ensuite ces feuilles sur des filets enclavés dans des châssis que l'on place les uns au-dessus des autres, à 8 ou 10 centimètres de distance. Pour rendre l'action de l'air plus égale, on a soin de retourner les feuilles deux à trois fois par jour.

La dessiccation de la colle est la partie la plus délicate de la fabrication. Une température trop élevée ramollit la colle, qui passe à travers les mailles; un froid intense, ou un vent sec et chaud la font fendiller; un orage peut lui faire subir une espèce de fermentation ; un brouillard la pique.

Il ne faut donc fabriquer de colle ni par les grandes chaleurs, ni par les grands froids : les saisons les plus favorables sont le printemps et l'automne.

En sortant du séchoir les feuilles sont encore trop souples; on en achève la dessiccation dans une étuve; enfin, on les lustre en les plongeant une à une dans l'eau chaude, et en les frottant avec une brosse humide : il ne reste plus qu'à les dessécher de nouveau dans une étuve.

Les *os* peuvent aussi servir à la fabrication de la colle. A cet effet, on emploie ou les acides ou la vapeur. Nous parlerons de ce dernier moyen en nous occupant de la gélatine alimentaire; pour le moment, nous ne fixerons notre attention que sur l'action des acides.

On sait que les os sont formés de matière animale, de phosphate

et de carbonate de chaux; comme ces sels sont solubles dans l'acide chlorhydrique, on peut, au moyen de cet acide, les séparer de la matière animale : celle-ci soumise à une longue ébullition se transforme en colle.

Avant d'être soumis à ce traitement, il faut dégraisser les os en les faisant bouillir dans l'eau; dès qu'ils sont ramollis par l'action de l'acide, ou en d'autres termes dès qu'ils ont perdu toute la partie minérale, on les lave avec soin, puis on les fait macérer pendant plusieurs jours dans un lait de chaux ou dans une faible solution de carbonate de soude; ils sont ensuite séchés et emmagasinés pendant un certain temps, pour que la chaux dont ils pourraient être imprégnés, passe à l'état de carbonate. Après ces préparatifs on les transforme en colle par les procédés ordinaires.

Bien que la colle ainsi préparée soit d'excellente qualité, et que son rendement soit relativement considérable (22 à 23 p. °/₀ d'os), toutefois on n'en fabrique guère par ce procédé, auquel on préfère celui par la vapeur : dans ce dernier cas la partie minérale des os n'est pas perdue, et peut servir à la confection du noir animal.

Les colles bien fabriquées sont peu ou point colorées, assez claires, à cassure conchoïde, les bords des feuilles sont un peu ondulés; elles doivent être très-peu hygrométriques, et ne pas se ramollir dans les temps humides : plongées dans l'eau froide elles doivent se gonfler beaucoup sans se dissoudre. Les meilleures colles sont les plus tenaces. Voici la liste des colles commerciales rangées suivant le degré de leur ténacité :

1° Colle Payen, première cuite;
2° Colle-forte des os;
3° Colle Payen, deuxième cuite;
4° Colle façon anglaise;
5° Colle Payen, troisième cuite;
6° Colle de Flandre blonde, ou de Hollande;
7° Colle de Givet, façon anglaise;
8° Colle façon Givet;
9° Colle de Paris, ou des chapeliers.

Il est assez curieux que la colle qui jouit de plus de faveur soit celle qui occupe le huitième rang, tandis que celle qui est au premier rang a été tellement dédaignée qu'on n'en fabrique plus aujourd'hui. La cause de cette préférence tient à ce que les consommateurs croient que la transparence est un indice de la bonne qualité : cependant il est prouvé que ce caractère augmente à

mesure que la ténacité diminue, et que celle-ci est d'autant plus grande que l'ébullition des colles-matières a été plus courte, ce qui revient à dire que les colles préparées par la méthode des produits fractionnés, celles qui ne sont jamais très-transparentes, sont toujours meilleures que celles que l'on prépare par le procédé continu et dont la transparence est très-marquée : or, la *colle façon Givet* est justement préparée par cette dernière méthode ; elle est transparente parce qu'elle est peu tenace, et elle vaut moins que les autres, auxquelles on la préfère,

Les applications de la colle sont très-nombreuses ; voici la liste des principales :

Menuiserie, ébénisterie ;
Apprêts, tissus, gazes, rubans ;
Peinture, détrempe ;
Papiers peints, cartons ;
Bains gélatineux, clarification ;
Capsules pharmaceutiques ;
Perles fausses ;
Papier glacé ;
Fleurs artificielles ;
Taffetas adhésifs ;
Pains à cacheter ;
Rouleaux d'imprimerie ;
Montage de pierreries, écaille factice.
Raccommodage de la porcelaine [1].

Plusieurs des industries qui figurent dans cette liste n'emploient, à proprement parler, que de la colle de poisson (*ichthyocolle*) ; mais cette matière n'est qu'une variété de la colle ordinaire.

On prépare la *colle de poisson* sur les bords de la mer Caspienne et des fleuves qui y ont leur embouchure. A cet effet, on trempe dans l'eau la vessie natatoire de tous les *acipensères* et plus particulièrement du grand esturgeon, on en sépare soigneusement la peau extérieure et on la débarrasse du sang dont elle est quelquefois recouverte ; ensuite on la renferme dans une toile pour la pétrir, la ramollir et en faire des cylindres que l'on contourne en forme de lyre ; ces cylindres sont desséchés à une basse température, et enfin blanchis avec du gaz acide sulfureux.

1. Pour raccommoder la porcelaine on dissout de la colle de poisson dans de l'acide acétique cristallisable, et on réduit la masse à la consistence d'une gelée. Cette gelée est appliquée sur les surfaces de rupture qu'on comprime ensuite pendant un certain temps.

Les Moldaves suivent un autre procédé : ils coupent par petits morceaux la peau, l'estomac, les intestins et la vessie natatoire de l'esturgeon; ils les font d'abord macérer dans l'eau, puis bouillir doucement ; la gelée obtenue de la sorte est étendue en couches peu épaisses, pour qu'elle se dessèche et acquière l'apparence d'un parchemin ; on l'amollit alors avec un peu d'eau, puis on la roule en cordons, ou bien on lui donne la forme de tables aplaties. L'ichthyocolle moldave est peu estimée.

Il paraît que la vessie natatoire des *morues* fournirait une ichthyocolle de bonne qualité, et parmi les nombreuses variétés de poissons qui peuplent nos étangs et nos rivières, il n'en est presque aucune dont les parties membraneuses ne pussent servir à fabriquer de la colle suffisamment bonne.

La colle de poisson est peu altérable à l'air, coriace, d'un goût fade, presque insipide; macérée dans l'eau froide, elle se gonfle, se ramollit et se sépare en feuillets membraneux; elle se dissout dans l'eau bouillante et se prend par le refroidissement en une gelée blanche demi-transparente. Si l'ichthyocolle n'est pas cassante, cela tient à son tissu fibreux et élastique.

J'arrive à la gélatine alimentaire.

En 1681, Papin imagina un appareil (la marmite de Papin) pour ramollir les os et en extraire, à l'aide de l'eau portée à une température très-élevée, la matière animale qu'ils renferment.

Longtemps après, plusieurs savants tentèrent de donner suite au projet de Papin, mais il était réservé à Darcet fils de réussir de la manière la plus complète.

Le procédé inventé par Darcet en 1817 consiste à exposer à l'action de la vapeur d'eau, dont la température ne doit pas dépasser $+106°$, les os concassés et contenus dans un manchon en toile métallique placé dans un cylindre en fonte hermétiquement fermé; la vapeur, dont l'arrivée est réglée par un robinet, pénètre les os, expulse la graisse (qui s'écoule pendant les deux premières heures), puis détermine la transformation du tissu cellulaire en gélatine; celle-ci se dissout immédiatement dans la vapeur condensée et se réunit au fur et à mesure dans la partie inférieure du cylindre, d'où on la soutire par un robinet.

L'expérience ayant appris qu'il fallait au moins quatre jours pour extraire, à l'aide de la vapeur à faible tension, la matière organique des os, Darcet composa son appareil de quatre vases d'égale capacité, en tout semblables à celui que nous venons de décrire : en chargeant d'os un cylindre chaque jour et en recevant dans un même vase, à chaque tirage, les liqueurs qui s'écoulaient dès qu'on ouvrait à la fois les robinets de vidange des quatre cy-

lindres, il obtint un ordre de travail régulier au bout du quatrième jour.

Il est de la plus haute importance de ne pas trop prolonger l'action de la vapeur, si on ne veut pas s'exposer à transformer une partie des matières animales en produits ammoniacaux. Il faut, en outre, entretenir toutes les parties de l'appareil dans le plus grand état de propreté, pour prévenir toute fermentation putride.

Enfin, les os frais de bœuf sont les seuls employés, ceux de veau, de porc et de mouton, mêlés aux précédents, nuisant à l'aspect et à l'odeur du bouillon.

Quand le travail a été bien conduit, le résidu de l'opération contient :

Phosphate et carbonate de chaux..........................	90
Matière animale inattaquable par la vapeur, savon de chaux, et graisse libre..	10
	100

Ce mélange, ajouté à des os neufs ou à des débris animaux, donne, par une calcination en vase clos, un excellent charbon animal.

L'opération marchant bien, on doit obtenir 900 litres de dissolution pour 60 kilogrammes d'os traités pendant vingt-quatre heures dans des cylindres.

La dissolution gélatineuse pour la confection des bouillons doit contenir 10 à 12 grammes de gélatine par litre ; elle doit, en outre, être sans saveur ni odeur. Pour la conserver, on l'acidifie légèrement avec du vinaigre ou de l'acide citrique, ou de l'acide tartrique, ce qui, en même temps, facilite sa prise en gelée quand on la concentre davantage.

L'usage de la gélatine alimentaire et des bouillons de gélatine se répandit dans un grand nombre de villes d'Europe ; en Amérique même, on monta des appareils pour le service des hôpitaux et l'alimentation des classes pauvres. Le succès de cette nouvelle application fut d'abord général, et de nombreux rapports l'attestèrent. Plus tard, on souleva des objections dont la plus sérieuse consistait à n'accorder à la gélatine qu'une faculté nutritive très-faible. Bien que ce point ne soit pas encore aujourd'hui définitivement résolu, néanmoins l'opinion publique a fini par ne plus considérer la gélatine comme un aliment très-substantiel.

En passant à l'état de gélatine, les matières animales ne perdent aucun de leurs éléments, mais elles perdent leur organisation, et partant une grande partie de leur faculté nutritive : aussi la

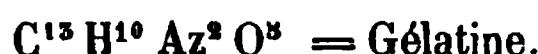
peau, les tendons, les cartilages suffisamment cuits nourrissent plus que la gélatine qu'ils peuvent fournir.

Considérons maintenant la gélatine à un point de vue exclusivement chimique.

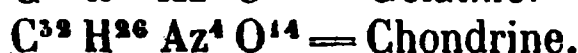
On admet deux variétés de gélatine, dont une porte le nom de *chondrine*. La *gélatine* proprement dite est préparée avec la peau, les tendons, les ligaments, le tissu cellulaire et les membranes séreuses.

La *chondrine* est tirée des cartilages permanents, tels que ceux des côtes, des articulations, des bronches et du nez ; on la tire aussi des cartilages des os avant l'ossification, de la cornée de l'œil et des os cariés [1].

Voici les formules que l'on a déduites de leur analyse :



$$C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5} = \text{Gélatine.}$$



$$C^{32}H^{26}Az^{4}O^{14} = \text{Chondrine.}$$

Ces deux substances n'existent pas toutes formées dans les animaux : elles sont le produit de l'altération que certaines parties des animaux mêmes éprouvent sous l'action prolongée de l'eau bouillante.

La dissolution de gélatine n'est précipitée ni par l'alun, ni par l'acétate de plomb, ni par les acides. Une dissolution de chondrine donne lieu à la formation d'un dépôt lorsqu'elle est mise en contact avec ces réactifs. Cette différence suffit pour ne pas les confondre.

L'histoire de la chondrine n'étant pas encore suffisamment développée, ce que nous allons dire se rapportera exclusivement à la gélatine.

Par une longue macération dans l'eau, et surtout à une température de beaucoup supérieure à + 100°, la gélatine perd la propriété de former de la gelée, et lorsqu'on évapore une solution de gélatine ainsi altérée, il reste une masse jaunâtre, gommeuse, facilement soluble dans l'eau [2].

1. Le tissu élastique qui constitue la membrane fibreuse médiane des artères, et notamment le *ligamentum nuchæ* de certains animaux, ne donne pas de gélatine par l'ébullition, et d'après les expériences de M. Tilanus, ce dernier organe n'appartient pas à la classe des substances protéiques. La partie cartilagineuse des os des rachitiques ne donne pas non plus de gélatine, ni de chondrine.

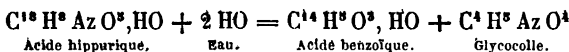
2. C'est cette modification qui explique pourquoi la propriété adhésive de la colle forte diminue à mesure qu'on en réitère les fusions surtout à feu nu.

M. Dumoulin a fait connaître le procédé suivant pour rendre incorruptible la dissolution de colle forte. On dissout au bain-marie, 1 kilogramme de colle forte dite

La gélatine contracte avec le tannin une combinaison insoluble qui, peu à peu, prend l'aspect d'une masse tenace élastique, comparable au cuir.

L'acide sulfurique concentré dissout la gélatine sans se colorer. Si l'on étend la dissolution et si on la fait bouillir pendant longtemps, on en retire une substance cristallisable connue sous le nom de *glycocolle*, ou de *sucre de gélatine*. On obtient ce même corps en faisant bouillir la gélatine dans une dissolution concentrée de potasse ou de soude; mais, par ce dernier procédé, outre la glycocolle, il se forme de la *leucine* (voir *leçon* XXXIIIe, p. 393). Nous avons déjà vu ailleurs (*leçon* XXXIIe, p. 374) que l'acide cholique, un des principes immédiats de la bile, peut engendrer la glycocolle. Le meilleur procédé pour obtenir cette substance est celui qui a été découvert par M. Dessaignes et qui consiste à faire bouillir de l'acide hippurique dans l'acide chlorhydrique (voir *leçon* XXXIVe, p. 423) : le premier se dédouble en acide benzoïque qui se dépose par le refroidissement, et en glycocolle qui reste dans la liqueur à l'état de combinaison avec l'acide chlorhydrique. En décomposant cette combinaison par un alcali en présence d'alcool absolu, on obtient la glycocolle sous forme cristalline.

Voici l'équation qui explique la métamorphose de l'acide hippurique :



$$C^{18}H^{8}AzO^{5},HO + 2HO = C^{14}H^{5}O^{3},HO + C^{4}H^{5}AzO^{4}$$

Acide hippurique. Eau. Acide benzoïque. Glycocolle.

La glycocolle a une saveur sucrée ; elle est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool et l'éther ; elle est neutre aux réactifs, quoiqu'elle se combine avec les acides et avec les bases. On la considère comme une sorte d'alcaloïde.

Quand on fait agir le chlore sur une dissolution de gélatine, on obtient plusieurs corps chlorés qui représentent, d'après M. Mulder, des combinaisons de gélatine avec l'acide chloreux [1]; ce qu'il y a de certain, c'est que ces corps renferment du chlore et plus d'oxygène que la gélatine.

Sous l'action de l'acide chromique, la gélatine donne naissance

de Givet, ou mieux de Cologne, dans un litre d'eau. On verse peu à peu dans la dissolution 200 grammes d'acide azotique à 36°, puis on laisse refroidir.

Cette colle, qui reste liquide, se conserve indéfiniment : elle est très-commode dans les laboratoires où elle peut servir comme lut dans la préparation de divers gaz : à cet effet, on l'étend à l'aide d'un pinceau sur des bandelettes de linge.

1. 1° $C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}$, ClO^{3}
2° $(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5})^{3}$, $(ClO^{3})^{2}$
3° $(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5})^{4}$, ClO^{3}

aux acides cyanhydrique, benzoïque, valérique, acétique, et à du *valeracéto-nitrile*, substance qui appartient à la classe des *nitriles* (voir *leçon* XXIVᵉ, p. 116).

Jusqu'à ces derniers temps, on s'est fait une idée peu exacte de la nature chimique de la *matière nerveuse*. M. Fremy, en faisant connaître la composition immédiate de la substance cérébrale, vient de répandre un grand jour sur la matière nerveuse en général, car il n'existe pas de différence entre la matière de l'encéphale, celle de la moelle épinière et celle des nerfs proprement dits.

Voici la composition immédiate du cerveau de l'homme, d'après l'analyse de M. Fremy :

Eau			88
Albumine			7
Matières grasses	cérébérate, oléophosphate, oléate, margarate	de soude	5
	margarine		
	oléine		
	cholestérine		
			100

Vous voyez, Messieurs, qu'en définitive on ne trouve dans le cerveau que de l'albumine, des matières grasses et des savons. De tous ces principes, l'*acide cérébrique* et l'*acide oléophosphorique* sont les seuls qui nous soient inconnus.

L'*acide cérébrique* est formé de grains cristallins blancs ; il se dissout dans l'alcool bouillant ; il possède, comme l'amidon, la propriété de se gonfler dans l'eau sans s'y dissoudre ; il fond à une température assez élevée et voisine de celle à laquelle il se décompose ; il brûle en répandant une odeur caractéristique et en laissant un charbon acide difficile à incinérer.

Voici sa composition d'après deux analyses faites par deux chimistes différents :

	Fremy.	Thompson.
Carbone	66,7	67,04
Hydrogène	10,6	10,85
Azote	2,3	2,24
Phosphore	0,9	0,46
Oxygène	19,5	19,41
	100,0	100,00

L'acide cérébrique est un acide très-faible ; il se rapproche des

acides gras et des substances animales qui ont la propriété, comme l'albumine et la fibrine, de se combiner avec les bases.

L'*acide oléophosphorique* est une huile jaunâtre, insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant. En se combinant avec les bases, il constitue une matière qui possède toutes les propriétés de la masse que l'on retire du cerveau au moyen de l'éther ; il brûle à l'air et laisse un charbon fort acide imprégné d'acide phosphorique. Par une longue ébullition dans l'eau ou l'alcool, il se transforme en oléine et en acide phosphorique ; cette décomposition est accélérée par la présence d'un acide libre, et a lieu même à l'abri de l'air.

L'acide oléophosphorique contient environ 2 p. % de phosphore ; les bases le décomposent en acide oléique, acide phosphorique et glycérine ; sa constitution ne saurait être douteuse : c'est une combinaison d'acide phosphorique et d'oléine.

D'après Vauquelin, la *moelle épinière* et la *moelle allongée* offrent la même composition que le cerveau, seulement elles renferment plus de matière grasse et moins d'albumine.

Les *nerfs* ne diffèrent du cerveau que par un peu plus de principe huileux.

Tandis que les nerfs se gonflent dans l'eau bouillante, les *ganglions*, dont la structure est plus compacte que celle des nerfs, se contractent dans l'eau bouillante : ce n'est que par une ébullition prolongée qu'on parvient à les ramollir. La potasse caustique les dissout à l'aide de l'ébullition.

M. Orfila a fait connaître certaines réactions auxquelles donne lieu la matière cérébrale lorsqu'elle est mise en contact avec les acides sulfurique et hydrochlorique. D'après cet illustre toxicologiste, elles semblent suffisantes pour distinguer la matière cérébrale non-seulement de toutes les autres matières dont se compose le corps humain, mais encore de plusieurs autres substances, telles que gras d'herbivores, beurre, jaune d'œuf, fromage, matière des vomissements, etc., etc.

Ces observations étant essentiellement empiriques, leur description ne peut trouver place ici ; mais comme elles sont du plus haut intérêt pour la médecine légale, je vous renvoie, pour qu'au besoin vous puissiez en prendre connaissance, au *Journal de pharmacie et chimie*, livraison de septembre 1850.

Les *muscles* constituent la chair proprement dite. Leur structure est assez complexe, car, outre les fibres qui en forment l'élément principal, on y rencontre du tissu cellulaire, du tissu adipeux, des vaisseaux sanguins, des vaisseaux lymphatiques, des

nerfs, plusieurs substances organiques, telles que la *créatine*, l'*acide inosique*, l'*inosite;* enfin, des lactates et des phosphates solubles.

La *créatine* a été découverte par M. Chevreul en traitant avec de l'alcool l'extrait aqueux de viande desséchée dans le vide.

Pour préparer la créatine d'après le procédé de M. Liebig, on traite la viande hachée avec un poids égal d'eau froide : après avoir agité quelque temps le mélange, on l'exprime dans un sac de toile, et on se sert du liquide exprimé pour traiter une nouvelle quantité de viande. On chauffe ensuite le liquide à + 100° pour coaguler l'albumine, on l'évapore après filtration, et on sépare le nouveau dépôt qui se forme. Lorsque la liqueur est réduite par l'évaporation au cinquième de son volume, on y verse de l'eau de barite, on filtre encore, et on continue l'évaporation jusqu'à ce que le liquide soit réduit au 20e de son volume primitif : abandonné à lui-même dans un endroit chaud, il engendre des cristaux de créatine qu'on lave à l'eau froide et à l'alcool, et qu'on redissout dans l'eau bouillante.

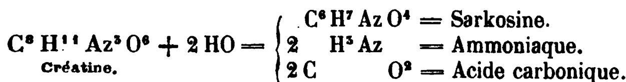
La créatine est en prismes rectangulaires brillants, nacrés, neutres, inodores et insipides ; elle est soluble dans 75 parties d'eau froide, et très-peu soluble dans l'eau bouillante d'où elle précipite par le refroidissement. Sa formule est $C^8 H^{11} Az^3 O^6$, ou bien $C^8 H^9 Az^3 O^4 + 2$ aq. Exposée à + 100°, elle perd 18 p. 0/0 ou deux équivalents d'eau, et devient anhydre. Elle se dissout sans s'altérer dans les acides et les alcalis très-étendus ; mais lorsque ces agents sont concentrés, les premiers changent la créatine en *créatinine* ($C^8 H^7 Az^3 O^2$) ; les seconds en ammoniaque, acide carbonique et *sarkosine* ($C^6 H^7 Az O^4$). Ces deux nouveaux corps sont des alcaloïdes. (Voir la leçon XXXIe, page 352.)

La transformation que la créatine éprouve sous l'influence des acides concentrés est le résultat de l'élimination de 4 molécules d'eau :



$$\underset{\text{Créatine.}}{C^8 H^{11} Az^3 O^6} - 4\,HO = \underset{\text{Créatinine.}}{C^8 H^7 Az^3 O^2}$$

Celle que lui font éprouver les alcalis concentrés, semble au contraire être l'effet d'une assimilation d'eau. Effectivement,



$$\underset{\text{Créatine.}}{C^8 H^{11} Az^3 O^6} + 2\,HO = \begin{cases} C^6 H^7 Az O^4 = \text{Sarkosine.} \\ 2\ H^3 Az = \text{Ammoniaque.} \\ 2\,C\,O^2 = \text{Acide carbonique.} \end{cases}$$

La *créatinine* cristallise en prismes incolores : elle est plus soluble dans l'eau et l'alcool que la *créatine;* elle a une réaction

alcaline et une saveur caustique comme l'ammoniaque, forme des sels facilement cristallisables, et a toutes les propriétés génériques des alcaloïdes.

La *sarkosine* cristallise en prismes rhomboédriques droits, d'une transparence parfaite; a une saveur sucrée faiblement métallique; se combine avec les acides à la manière des alcaloïdes, et produit des sels très-bien caractérisés. Nous avons déjà vu (*leçon* XXXIe, p. 352) que la sarkosine fait partie du même groupe où se trouvent la glycocolle et la leucine.

Les eaux mères d'où s'est déposée la créatine, renferment l'*acide inosique*. Ce produit ne prend l'aspect cristallin que lorsqu'il est précipité de sa dissolution aqueuse par l'alcool; il est doué d'un goût de bouillon très-agréable; il est insoluble dans l'éther. Les *inosates* brûlés sur une lame de platine, se décomposent en répandant une odeur de rôti.

La formule de l'acide inosique libre est $C^{10}H^{6}Az^{2}O^{10}, HO$.

Ce que l'on appelle *osmazome* doit très-probablement son goût et son odeur caractéristique à la présence de l'acide inosique.

Dans ces mêmes eaux mères de la créatine, M. Scheerer a trouvé l'*inosite*. Cette substance a une saveur très-sucrée et cristallise avec facilité. Desséchée à $+100°$, elle a la même composition que le glucose anhydre, la lactine et la sorbine[1]; à l'état cristallisé, elle renferme 4 molécules d'eau, et sa formule devient alors $C^{12}H^{12}O^{12} + 4$ aq; elle ne fermente pas, n'est pas colorée par la potasse, et ne réduit pas l'oxyde de cuivre. C'est probablement l'inosite qui, avec l'acide inosique, contribue à donner à la viande ce goût agréable où l'on démêle, comme on sait, quelque chose de sucré.

Pendant longtemps on a considéré la fibrine musculaire et la fibrine du sang comme étant deux corps identiques; mais aujourd'hui, grâce aux observations de M. Liebig, on est tellement persuadé qu'il n'en est pas ainsi que, dans les ouvrages les plus récents, la fibrine des muscles est appelée *musculine*. (Voir le *Traité de chimie physiologique et pathologique*, par MM. Robin et Verdeil.)

Cette distinction paraît fondée lorsqu'on pense que la *musculine*, qui constitue la plus grande partie de la masse musculaire, se dissout immédiatement dans l'eau contenant un dixième d'acide chlorhydrique, tandis que la fibrine du sang, traitée de la même manière, se gonfle et devient gélatineuse sans se dissoudre.

1. La sorbine est un principe sucré non fermentescible découvert par M. Pelouze dans les baies du sorbier.

La matière organisée (*sercolemma*) qui accompagne la musculine, et que l'acide hydrochlorique étendu ne dissout pas, semble s'approcher de la nature des ligaments jaunes.

Des considérations d'un autre ordre tendent à séparer la fibrine du sang de la musculine. D'après des expériences de M. Magendie, il paraîtrait que la musculine est beaucoup plus nutritive que la fibrine du sang, et d'après M. Bernard cette dernière ne serait pas assimilable, tandis que la musculine se comporterait, par rapport à l'alimentation, comme l'albumine, c'est-à-dire comme le principe le plus assimilable de tous les principes organisés.

Enfin, on prétend que les cendres de la musculine ne sont point ferrugineuses : or, on sait qu'il en est autrement des cendres provenant de la fibrine du sang.

Cependant, doit-on considérer la *musculine* comme le principe nutritif exclusif de la viande? doit-on considérer tous les autres principes qui l'accompagnent comme autant d'accessoires dont l'animal, qui pourtant les ingère tous les jours, pourrait à la rigueur se passer?

Quand on songe à la nature complexe de la matière organisée vivante, on conçoit qu'un aliment complet, et pouvant remplacer les pertes que cette matière éprouve à chaque moment, ne peut pas être représenté par un seul principe : par conséquent, les sels, les matières grasses, et même les matières organiques que nous avons rencontrées dans la chair musculaire, doivent évidemment jouer un rôle dans l'alimentation.

Quant à la mesure de ce rôle, il serait difficile de la déterminer, et on peut ajouter que la manière dont on apprécie la faculté nutritive de la viande est loin de révéler la vérité.

En effet, chez la plus grande partie de nos populations la viande est consommée sous forme de bouilli : or, ni le bouillon, ni la viande, qui a supporté pendant longtemps la température de l'eau bouillante, ne représentent plus, tant s'en faut, la chair musculaire primitive, et partant ses propriétés.

Lorsque la viande a été transformée en bouilli, sa musculine n'est plus qu'un produit d'altération, une véritable matière pyrogénée, qui, par cela même, a perdu une grande partie de ses facultés nutritives. M. Magendie a fait voir que les chiens, pouvant vivre, comme on sait, avec de la viande fraîche, meurent au bout de plusieurs mois, s'ils sont exclusivement nourris avec de la viande cuite.

Et qu'on ne croie pas que ce que la viande perd on le trouve dans le bouillon. On a l'habitude de considérer le bouillon comme la quintescence de la viande; mais c'est une erreur : le bouillon

ne renferme que des principes qui, sous l'influence d'une température élevée ayant développé du parfum et de la sapidité, stimulent les nerfs du goût, activent la sécrétion de la salive et du suc gastrique, mais ne nourrissent pas. L'animal qui ne vivrait pas, n'ayant pour seule nourriture que de la viande cuite, ne vivrait pas davantage s'il n'avait pour se nourrir que du bouillon.

L'appréciation de la faculté nutritive de la viande serait tout autre, si l'on considérait cet aliment à l'état de demi-rôti. Dans ce cas, les altérations pyrogéniques étant moins avancées, les facultés primitives se trouveraient moins altérées. Il nous répugne souvent de manger de la viande saignante; cependant, lorsqu'elle a été assez chauffée pour que certains de ses principes soient devenus sapides et aromatiques, elle est infiniment plus assimilable et plus nourrissante que la viande bouillie et son bouillon pris ensemble. On concevrait, en effet, avec peine que, lorsque la couche extérieure d'un morceau de viande s'est racornie par suite du rayonnement émané d'un brasier, elle laissât passer à travers son épaisseur une quantité de chaleur suffisante pour élever à $+100^\circ$ la masse intérieure. On voit donc pourquoi, dans ces circonstances, l'altération de la musculine est relativement faible.

Lorsqu'on a bien saisi la cause qui établit une différence dans la faculté nourrissante de la viande, suivant la manière dont elle a été cuite, il est aisé de se rendre compte pourquoi on peut, avec la même eau et la même viande, obtenir à volonté du bon bouilli et du mauvais bouillon, et réciproquement.

Supposons que l'on mette de la viande dans de l'eau qui ne soit bouillante que les cinq premières minutes et que, pendant plusieurs heures, sa température ne dépasse pas les $+70^\circ$: dans ce cas, il est certain que la viande non-seulement sera délicieuse, mais elle sera plus nutritive que celle qui, pendant le même laps de temps, serait restée dans de l'eau bouillante. Voici l'explication : en plongeant de la viande dans de l'eau à $+100^\circ$, l'albumine de la surface se coagule et forme une enveloppe qui empêche les matières sapides et odoriférantes de s'échapper; la température ultérieure, qui ne dépassera pas les $+70^\circ$ à la surface de la viande, sera encore moindre dans l'intérieur : dès lors, la musculine perdra moins de sa nature primitive et se trouvera à peu près dans les mêmes conditions que la viande rôtie.

Dans ces circonstances, le bouillon sera détestable. Le voulez-vous, au contraire, savoureux : procédez d'une manière inverse; introduisez la viande dans l'eau froide et chauffez graduellement le liquide jusqu'à ébullition, puis entretenez cette température pendant plusieurs heures. De cette manière, les parties solubles et sapides passeront dans l'eau et lui communiqueront tout le

goût et tout le parfum qu'on ne trouvera plus au bouilli; celui-ci, en vertu de la température élevée et longuement soutenue, aura perdu, en outre, la plus grande partie de ses facultés alimentaires, qu'on ne trouvera pas pour cela dans le bouillon.

C'est en partant de ces considérations que M. Liebig a indiqué le moyen de se procurer en quelques minutes un excellent bouillon. Comme ce moyen peut être dans quelques cas extrêmement utile, permettez-moi de vous le faire connaître.

Vous n'avez qu'à prendre une livre de bœuf sans graisse; hachez-la et introduisez-la dans une livre d'eau avec une quantité suffisante de sel; chauffez le mélange très-lentement, et dès que le liquide commencera à bouillir, l'opération sera terminée.

Les *os* sont la partie la plus solide du corps des animaux vertébrés; ils en forment la charpente, et en soutiennent toutes les parties. On peut considérer les os comme un tissu cellulaire fort épais dans les mailles duquel se trouvent des sels terreux, dont la nature est presque toujours la même, et dont les proportions varient aux diverses époques de la vie. Aussi, dans l'enfance, le tissu cellulaire étant prédominant, les os sont peu consistants; mais à mesure que l'âge avance, les sels terreux augmentent peu à peu, les os deviennent de plus en plus solides, et finissent par devenir cassants. Les os sont revêtus à l'extérieur d'une membrane fibreuse, le *périoste*, où se trouvent les vaisseaux sanguins destinés à amener les matières aux dépens desquelles l'os lui-même se développe. À l'intérieur des os se trouve une autre membrane, appelée *membrane médullaire*, qui reçoit également des vaisseaux sanguins.

Les os sont donc formés essentiellement par deux principes : le principe *organique* et le principe *minéral*. Le premier, que l'on nomme le *cartilage osseux*, se forme avant le second. Chez le fœtus, l'apparition du principe minéral commence dans certains points invariables, nommés *points d'ossification;* ses progrès peuvent être suivis de telle sorte, que par eux on reconnaît l'âge du fœtus lui-même.

Nous avons déjà vu que lorsqu'on fait digérer des os dans l'acide chlorhydrique suffisamment étendu, ils perdent tous leurs sels terreux, se ramollissent, et qu'il ne reste plus que la partie cartilagineuse. Voilà donc un moyen d'isoler le principe organique des os.

La *matière cartilagineuse* renferme de l'eau, de la graisse, un peu d'albumine, et les vaisseaux provenant du périoste; sous l'action prolongée de l'eau chaude, elle se transforme, nous le savons, presque complétement en gélatine.

On isole la partie minérale des os par la calcination. Tout ce qui est de nature organique se décompose et se détruit : le résidu est formé en grande partie de phosphate de chaux, d'un peu de phosphate de magnésie, de carbonate de chaux, et d'une quantité encore moindre de fluorure de calcium, de chlorures alcalins, etc.

Les proportions relatives de ces différents sels varient suivant l'espèce et l'âge de l'animal, ou bien suivant les parties auxquelles appartiennent les os que l'on examine. Il en est de même des rapports du cartilage à la matière terreuse.

On pourra se faire une idée de ces différences par les analyses suivantes :

CONSTITUTION DES OS D'UN HOMME ADULTE, ET D'UN ENFANT NOUVEAU-NÉ D'APRÈS LES ANALYSES DE M. REES.

	OS D'UN HOMME ADULTE.		OS D'UN ENFANT NOUVEAU-NÉ.	
	Matières minérales.	Matières organiques.	Matières minérales.	Matières organiques.
Tibia	60,01	39,99	56,52	43,48
Fémur	62,49	37,51	57,51	42,49
Humérus	63,02	36,98	58,08	41,92
Péroné	60,02	39,98	56,00	44,00
Cubitus	60,50	39,50	57,59	42,41
Radius	60,51	39,49	56,50	43,50
Temporal	63,50	36,50	55,90	44,10
Vertèbres	57,42	42,58		
Côtes	57,49	42,51	53,75	46,25
Clavicule	57,52	42,48	56,75	43,25
Os ilion	58,79	41,21	58,50	41,50
Omoplate	54,51	45,49	56,60	43,40
Sternum	56,00	44,00		
Métatarsiens	56,53	43,47		

Ces analyses font voir que chez l'homme adulte, les os du crâne sont les plus riches en sels terreux. Les os longs des membres, qui, par la nature de leurs fonctions, exigent aussi une grande solidité, se rapprochent beaucoup des os du crâne.

COMPOSITION DES OS DE DIFFÉRENTES ESPÈCES D'ANIMAUX.

	Homme.	Bœuf.	Squalus cornubicus.	Grande raie.
Matière cartilagineuse	33,30	33,30	57,07	78,46
Phosphate de chaux	53,04	57,35	32,46	14,20
Sulfate de chaux			1,87	0,83
Carbonate de chaux	11,30	3,85	2,57	2,61
Sulfate de soude			0,80	0,70
Chlorure de sodium	1,00	3,35	3,00	2,46
Fluorure de calcium	0,20	0,10	1,20	0,44

Vous voyez jusqu'à quel point diffèrent les os des mammifères de ceux des poissons. On trouve même dans ces derniers quelques principes qu'on ne trouve pas dans les autres : tels sont les sulfates de chaux et de soude. Mais ces deux sels ne préexistent pas dans les os ; ils sont l'effet de la réaction exercée sous l'influence de la calcination, par le soufre de la matière organique, sur le carbonate de chaux et le chlorure de sodium : en effet, des analyses récentes faites avec un grand soin ont montré que les os calcinés des mammifères renferment presque tous du sulfate de chaux, du sulfate de soude et du chlorure de calcium.

Les différentes parties dont se compose la *dent*, ont une composition analogue à celle des os proprement dits : elles renferment plus de matières terreuses que les os eux-mêmes. L'*émail* est la partie la plus riche en matières terreuses, ainsi qu'on peut s'en convaincre par les analyses suivantes :

ANALYSE DE L'ÉMAIL DES DENTS FAITE PAR BERZÉLIUS.

	Émail d'homme.	Émail de bœuf.
Phosphate de chaux avec fluorure de calcium..	88,5	85,0
Carbonate de chaux	8,0	7,1
Phosphate de magnésie	1,5	3,0
Soude	0,0	1,4
Membrane brune tenant à l'os dentaire, alcali et eau	2,0	3,5
	100,0	100,0

ANALYSE DE L'OS DENTAIRE [1] FAITE PAR BERZÉLIUS.

	Os dentaire de l'homme.	Os dentaire du bœuf.
Cartilage et vaisseaux	28,00	31,00
Phosphate de chaux avec fluorure de calcium.	64,30	63,15
Carbonate de chaux	5,30	1,38
Phosphate de magnésie	1,00	2,07
Soude et chlorure de sodium	1,40	2,40
	100,00	100,00

ANALYSE DU CÉMENT DENTAIRE [2] FAITE PAR M. LASSAIGNE.

Matière animale	42,18
Phosphate de chaux	53,84
Carbonate de chaux	3,98
	100,00

1. L'*os dentaire* forme la partie intérieure de la couronne et de la racine.
2. Le *cément* entoure la racine et cette partie de la dent qui est simplement recouverte par la gencive, et qu'on appelle le *collet*.

On voit que la composition du *cément* se rapproche beaucoup de celle des os proprement dits.

Le *test* des crustacés, les écailles d'huîtres et celles des poissons, sont formés principalement de phosphate et de carbonate de chaux, mais leurs proportions varient considérablement :

	Pinces d'écrevisses.	Test des homards.	Test des crâbes.	Écailles d'huître.	Écailles de poisson.
Matière animale.......	17,58	45,00	28,60	0,50	48,50
Phosphate de chaux....	14,06	3,82	6,0	1,20	45,00
Carbonate de chaux....	68,36	48,42	62,80	98,30	6,50
Phosphate de magnésie.		1,26	1,00		
Sels sodiques.........		1,50	1,60		
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Lorsque les os sont abandonnés pendant longtemps au contact de l'air, leur principe organique est brûlé lentement par l'oxygène et disparaît. Mais les os enfouis assez profondément dans la terre pour que l'air n'y pénètre que dificilement, s'altèrent avec une telle lenteur, qu'après des siècles, c'est à peine si l'on constate une différence. Les *os fossiles* en sont un exemple : MM. Stokes et Apjohn ont trouvé jusqu'à 43 p. 0/0 de matière organique dans une côte fossile du *cervus megaceros* de l'Irlande.

On conçoit que malgré la profondeur de l'enfouissement, certaines matières minérales étrangères puissent, par une infiltration lente, mais continue, pénétrer peu à peu dans la substance des os et en modifier la composition. Ainsi, Vauquelin n'a trouvé dans des os fossiles découverts à Montmartre, que 28 p. 0/0 de phosphate de chaux ; tandis que M. Liébig a constaté, dans des crânes tirés des fouilles de Pompéia, l'existence d'une proportion considérable de fluorure de calcium.

Les os ont leurs maladies ainsi que toutes les parties vivantes de l'animal.

La matière des *exostoses* renferme moins de phosphate de chaux et plus de carbonate de chaux que les os normaux ; sous le rapport de la composition, elle ressemble à la matière du *cal* [1].

Dans l'*ostéomalacie*, la diminution du phosphate de chaux est si considérable que les os en deviennent mous.

On a fait la singulière remarque que la partie cartilagineuse des os des *rachitiques* ne peut se transformer ni en gélatine,

1. Le *cal* est la substance cartilagineuse que sécrètent les fragments des os mis en rapport entre eux bout à bout, et dans laquelle se dépose peu à peu du phosphate et du carbonate de chaux. Cette sécrétion finit par souder la fracture.

ni en chondrine. Ce ne serait donc pas seulement la partie terreuse des os qui serait attaquée dans le *rachitis*, mais aussi la partie organique.

Dans la *carie*, au contraire, il paraît, d'après les observations de M. de Bibra, que la portion du cartilage qui n'est pas attaquée, conserve toutes ses propriétés. Le même observateur a trouvé qu'il s'accumule plus de graisse dans les os attaqués par la carie que dans les os sains.

Il y a environ quarante ans, les os accumulés dans les grandes villes étaient encore perdus en grande partie. C'est à peine si deux ou trois industries en profitaient : on en tirait de la graisse[1] ; on les employait dans la tabletterie et dans la fabrique du noir d'ivoire. Les applications des os sont aujourd'hui bien autrement étendues. On en extrait des produits ammoniacaux, de la gélatine, du phosphore : ils servent à la fabrication du noir animal; réduits en poudre, on les fait servir comme engrais.

Nous venons de terminer la revue des parties les plus importantes de l'animal; nous avons appris à connaître les principaux phénomènes chimiques qui s'y passent pendant la vie; pour accomplir notre tâche, il ne nous reste plus qu'à examiner les phénomènes chimiques qui ont lieu dans la matière animale après qu'elle a cessé de vivre.

Ce sera le sujet de la prochaine et dernière leçon.

1. Les huiles qu'on appelle *huile de pied de bœuf, de mouton, de cheval*, et dont les deux dernières sont si employées pour le graissage des pièces métalliques des machines, sont tirées des os des jambes du bœuf, du mouton, du cheval. La dernière est fort recherchée pour alimenter les lampes des émailleurs, des souffleurs de verre, des fabricants de perles fausses.

XXXVIe LEÇON.

PUS. — PUTRÉFACTION — CONSERVATION DES MATIÈRES ORGANIQUES.

SOMMAIRE. — Caractères et propriétés du *pus*. — Réactions qui servent à distinguer le *pus* du *mucus*. — La putréfaction est un phénomène complexe de fermentation et d'oxydation. — Produits ultimes de la putréfaction. — Phosphorescence des corps en voie de putréfaction. — Causes qui hâtent la dispersion de la matière cadavérique. — Moyens pour prévenir la putréfaction.— *Dessiccation.* — Procédé de M. Masson. — *Salaison.* — Procédés de M. Gannal, de M. Sucquet, de M. Robin et de M. Falcony. — *Désoxygénation.* — Procédés de Sweeny et d'Appert. — Emploi des *antiseptiques.* — Embaumement des anciens. — Relations entre les matières toxiques et les matières conservatrices. — Résultats obtenus par M. Robin.

Messieurs,

Lorsque la matière organisée est soustraite aux lois de la vie, elle commence immédiatement à subir l'action destructive des agents extérieurs ; un travail de décomposition s'opère dans sa masse, dont les éléments tendent à rentrer dans la nature minérale. Mais avant d'atteindre cette dernière phase, la matière éprouve une multitude de transformations accompagnées de phénomènes particuliers dont l'ensemble constitue ce que l'on appelle la *putréfaction.*

On observe souvent un travail de décomposition dans des points circonscrits de l'animal vivant et qui provient d'une cause morbide limitée. La *suppuration* en est un exemple.

Par l'étude chimique du principal produit de ce dernier phénomène, nous préluderons à l'étude du phénomène encore plus remarquable de la putréfaction.

On appelle *pus* le liquide qui est sécrété par la surface d'une plaie ou par le parenchyme d'un organe enflammé. Lorsqu'il est de *bonne nature*, il est neutre, jaunâtre, plus ou moins visqueux, d'une odeur fade particulière et d'une saveur douce. Lorsqu'il est de *mauvaise nature*, il est plus fluide que le précédent, il exhale une odeur repoussante et il a presque toujours une réaction alcaline. Sous l'influence de l'air, ces deux variétés de pus peuvent devenir acides.

Observé au microscope, sous un grossissement convenable, le pus a l'aspect d'un liquide séreux où nagent des globules de

forme et de grandeur différentes. Ces globules sont, pour la plupart, deux fois plus volumineux que ceux du sang ; ils sont plus pâles et plus transparents que ces derniers, et leur forme est moins régulière : tantôt ils sont arrondis et lisses, tantôt leur contour est anguleux et leur surface est chagrinée, rugueuse et mûriforme.

Le pus se délaie dans l'eau sans s'y dissoudre et il forme avec elle une véritable émulsion ; cependant cette émulsion, une fois filtrée, précipite par l'acide acétique. D'après M. Gueterbock, le pus renfermerait un principe particulier que l'on a désigné sous le nom de *pyine*.

Voici les principaux caractères que M. Gueterbock assigne à cette substance. Elle est soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool concentré ; l'acide acétique et l'alun déterminent dans sa solution aqueuse un dépôt qu'un excès de réactif ne redissout pas ; sa solution, acidulée par l'acide chlorhydrique, ne précipite pas par le prussiate de potasse. Cette réaction sert à la distinguer de la caséine, avec laquelle on pourrait la confondre.

Ces réactions suffisent-elles pour faire considérer la pyine comme une espèce bien caractérisée ? Il y a lieu d'en douter.

Voici l'analyse du pus d'après M. Gueterbock :

Eau	89,1
Matière grasse	2,9
Albumine, pyine, globules	7,4
Perte	0,6
	100,0

Après l'incinération, le même pus a laissé 8 centièmes d'un résidu formé d'une quantité considérable de chlorure de sodium et d'une faible quantité de phosphate et de carbonate terreux.

Mêlé avec l'ammoniaque, le pus donne lieu à une réaction caractéristique qui a été signalée par M. Donné. Le mélange perd sa fluidité et prend l'apparence d'une gelée jaunâtre plus ou moins transparente. La formation de cette gelée est due au gonflement des globules qui nagent dans le pus. Cette réaction est très-importante, car elle sert à distinguer le pus du *mucus*, qui, avec le même réactif, forme un liquide filant. Si les deux produits étaient mêlés, l'ammoniaque servirait encore à les reconnaître, puisque la masse liquide deviendrait filante et qu'il se formerait en même temps un dépôt gélatineux.

La présence des matières grasses dans le pus peut également servir à ne pas confondre cette substance avec le mucus. Si, en effet, on trempe l'extrémité d'un fil de fer dans le pus, et si,

après l'avoir fait sécher, on l'expose à la flamme d'une bougie, le pus brûlera avec une flamme très-blanche provenant de la combustion de la matière grasse. La même expérience, faite avec du mucus, aurait fait voir un boursouflement suivi d'une flamme très-peu lumineuse. Au surplus, les vésicules du mucus à l'état normal sont beaucoup plus grandes que les globules du pus; elles sont rondes ou ovales, souvent ridées, ont un noyau plus foncé; l'acide acétique ne les altère pas, tandis que ce réactif dissout l'enveloppe des globules du pus.

Enfin, Gueterbock prétend distinguer le pus du mucus d'après la manière dont la substance à essayer se comporte avec l'eau : le mucus surnage l'eau; le pus tombe au fond de ce liquide.

Bien que sous le rapport des globules, le pus fétide, qu'on nomme *ichor*, ne diffère pas du pus de bonne nature, toutefois le premier se distingue du second parce qu'il est entré en voie de putréfaction. On y remarque, en effet, outre la formation de l'ammoniaque, celle de l'hydrogène sulfuré provenant du soufre des matières albumineuses. Ces produits indiquent les phases ultimes de la transformation des matières animales.

Après avoir considéré la résolution partielle de la matière chez l'animal vivant, examinons ce même phénomène dans le cadavre.

Tant que la matière organisée soustraite aux lois et aux forces de la vie reste à l'abri de l'air et de l'humidité, elle ne subit aucune altération; mais lorsque ces deux actions peuvent s'exercer librement, elle se décompose et se putréfie. C'est alors qu'elle exhale une odeur fétide; en même temps, elle change de couleur et de consistance, et parcourt une série d'altérations jusqu'à ce qu'elle se soit convertie en une espèce de terreau.

Soit répugnance, soit toute autre difficulté, aucun chimiste jusqu'à présent n'a eu le courage de suivre pas à pas les progrès de la putréfaction et d'en étudier les produits successifs. Cependant les chimistes savent que la putréfaction est un phénomène complexe d'oxydation et de fermentation. Les principes protéiques constitutifs de l'animal s'altèrent de telle sorte qu'ils deviennent des ferments dont l'action se porte soit sur la portion non encore altérée des matières protéiques elles-mêmes, soit sur les autres substances du cadavre : il s'engendre alors une multitude de produits difficiles à saisir, tant à cause de leur instabilité que de leur variété.

Si vous vous rappelez ce que nous avons dit sur la fermentation en général (voir la *leçon* XXIIIe, p. 58 à 65); si vous n'avez pas oublié que le sucre, par exemple, peut subir trois à quatre fermentations différentes, et que le même ferment, successivement modifié, peut occasionner cet effet multiple, vous comprendrez que lorsqu'il s'agira

de matières organisées, bien plus complexes que le sucre, il soit difficile de démêler les produits de leur fermentation.

L'oxygène qui intervient dans ce mouvement moléculaire donne naissance à de l'eau et à de l'acide carbonique, produits extrêmes de l'oxydation de la matière organisée. Quant à l'azote, il s'unit à une certaine quantité d'hydrogène et se dégage à l'état d'ammoniaque.

L'eau, l'acide carbonique et l'ammoniaque sont donc les produits dans lesquels se résolvent, en définitive, toutes les matières animales en putréfaction.

Il arrive quelquefois qu'au début de la métamorphose la matière animale devient lumineuse. On voit souvent ce phénomène sur les écailles des poissons et sur le bois qui se pourrit.

Les frères Cooper racontent que, dans une salle d'anatomie, certaines parties du cadavre d'un homme âgé parurent lumineuses : ces parties ayant été placées sur d'autres cadavres non luisants, peu à peu la phosphorescence se propagea sur ceux-ci dans toutes les directions. La phosphorescence continua pendant plusieurs jours dans l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, l'hydrogène phosphoré et l'oxyde de carbone ; elle s'affaiblit dans l'acide carbonique, et s'éteignit dans l'hydrogène sulfuré, dans le chlore et dans le vide ; elle disparut également dans l'eau bouillante, dans l'acide sulfurique concentré et dans la dissolution saturée de sel marin ; elle persista quelques instants dans la lessive alcaline, un peu plus dans l'alcool, et se ranima dans l'huile.

Ces observations sont fort intéressantes, mais elles n'expliquent pas la cause de la phosphorescence cadavérique.

Pendant tout le cours de la putréfaction, les produits qui se dégagent exhalent une odeur fétide, due probablement à la présence du soufre et du phosphore dans ces gaz ; il se forme, en outre, de l'hydrogène sulfuré.

Lorsque la putréfaction s'accomplit en présence de substances de nature basique, on remarque au nombre des produits, une certaine quantité d'acide azotique. Il est probable que la formation de cet acide est due à l'oxydation de l'ammoniaque : vous savez que ce gaz subit cette même transformation lorsque, mêlé à de l'oxygène, il se trouve sous la double influence de la porosité et de la chaleur.

La putréfaction sous l'eau ne diffère pas essentiellement de la putréfaction sous terre : elle paraît y être plus prompte. Ainsi, cette phase de la putréfaction, qui est représentée par la formation d'une quantité de savon ammoniacal (*gras de cadavre*), et

qui, lorsque le cadavre est sous terre, exige, pour se manifester, de huit à douze mois, n'exige en été que deux mois, si le cadavre est sous l'eau.

La dispersion de la matière cadavérique s'effectue encore par un autre moyen. Un cadavre en putréfaction ne se compose souvent que d'insectes qui ont vécu à ses dépens : sa matière s'est donc animée sur place, elle a subi une véritable métamorphose, et la mort n'a été pour elle qu'un court passage. Ainsi, lorsque le cadavre d'un animal de grande taille est abandonné à lui-même à l'air libre, bientôt des mouches viennent y déposer leurs œufs, d'où sortiront des larves qui, transformées en mouches à leur tour, s'envoleront au loin et disperseront ainsi la matière cadavérique dont elles se sont nourries. Aux Indes, un cadavre d'éléphant passe à l'état de squelette en très-peu de temps.

La matière qui a cessé de vivre retourne donc à l'état de matière minérale par différentes voies ; par la fermentation, par l'oxydation et par l'alimentation d'animaux inférieurs.

Si les choses se passent véritablement ainsi, n'est-il pas évident que tout ce qui pourra empêcher l'accomplissement de ces trois phénomènes sera un moyen conservateur ? L'examen des procédés pour conserver les substances organisées va nous éclairer à cet égard.

Les procédés de conservation sont de deux sortes : 1° ceux par lesquels on soustrait les matières putrescibles à l'action de l'eau ou de la chaleur, ou de l'air ; 2° ceux par lesquels on imprègne les matières que l'on veut conserver de certaines substances particulières appelées *antiseptiques*.

La dessiccation est un des moyens les plus efficaces de conservation, mais dont l'emploi ne peut être que restreint. Par exemple, il est assez difficile de dessécher un quartier de bœuf dans un assez court délai, pour qu'il ne s'opère pas, pendant la durée de l'opération, une altération partielle : d'autre part, les substances animales, en se desséchant, se racornissent, et ne peuvent plus reprendre entièrement leur saveur et leur état primitif. La chair découpée en tranches minces, et séchée au soleil, comme on le pratique dans quelques parties de l'Amérique, devient très-dure, et fournit un aliment aussi peu savoureux que difficile à digérer.

Voici un procédé préférable, mais plus coûteux : on fait tremper, pendant cinq à dix minutes, des tranches de viande du poids de 50 à 100 grammes, dans une chaudière remplie d'eau bouillante ; puis on les retire et on les porte sur un treillis dans

une étuve à air chaud, dont la température doit être de + 45° à + 50°; on plonge ainsi successivement tous les morceaux de viande dans la même eau, qui se transforme en consommé, auquel on ajoute, s'il en est besoin, au fur et à mesure, un peu d'eau pour remplacer celle qui s'évapore, et même un peu de sel et quelques épices; enfin on évapore ce consommé jusqu'à ce qu'il se forme une solution qui se transforme rapidement en gelée par le refroidissement. Après deux jours passés à l'étuve, la viande est suffisamment desséchée : on l'en retire, et on la trempe dans la gelée précédente qu'on a préalablement chauffée; puis on la porte de nouveau à l'étuve, où elle se dessèche entièrement.

Ainsi préparée, la viande se trouve recouverte d'une couche de colle de gélatine; elle se conserve dans un lieu sec et reprend presque toutes ses propriétés primitives, lors de la cuisson.

La dessiccation est surtout employée pour conserver les fruits qui, tantôt sont desséchés en entier comme les raisins, les prunes, etc., etc., tantôt après avoir été coupés en quartiers, comme les pommes. La dessiccation a lieu, suivant le climat, soit au soleil, soit dans les fours de boulangerie, soit enfin dans des étuves.

Dans ces derniers temps, M. Masson a appliqué avec succès le procédé de dessiccation à la conservation des substances alimentaires végétales. Il les dessèche dans des étuves à + 35°, puis il les comprime à l'aide de la presse hydraulique. La première opération les prive de l'eau surabondante; la seconde réduit leur volume.

Pour employer les légumes ainsi préparés, il suffit de les faire tremper pendant trente à quarante-cinq minutes dans un bain d'eau tiède, et de les cuire ensuite selon leur nature.

Des expériences nombreuses, faites par la marine et relatées dans des rapports officiels, constatent la qualité et la parfaite conservation des produits après quatre ans d'embarquement.

Ce procédé s'applique à tous les légumes verts, aux racines, aux tubercules, et même aux fruits. Les légumes desséchés et comprimés sont habituellement livrés en tablettes enveloppées d'une feuille mince d'étain : ces tablettes pèsent chacune 500 grammes, et peuvent fournir 20 rations. On en met 10 dans une caisse de fer-blanc de 0^m,225 de côté, sur 0^m,160 de hauteur, cubant 0^m,008. Sous ce faible volume, on a 5 kilogrammes de légumes secs, formant 200 rations. Dans un mètre cube, on peut ainsi embarquer 20,000 rations.

On peut aussi conserver les substances alimentaires sans les

dessécher, mais en mettant l'eau qui les imprègne dans l'impossibilité d'exercer son action ordinaire. On y parvient par la salaison, par l'emploi du sucre et par celui de l'esprit-de-vin. On explique l'efficacité de ces substances, en admettant que, par suite de leur affinité pour l'eau, elles la retiennent à l'état de combinaison et produisent ainsi un effet analogue à la dessiccation.

La *salaison* est un des procédés les plus employés. Il consiste à frotter la viande avec du sel, à l'en saupoudrer, puis à la déposer par lits dans une terrine, et à la surcharger de poids : au bout de quelques jours, on la retire, on la place de nouveau dans le saloir en lits séparés par des couches de sel ; enfin on l'arrose avec la saumure qui s'en était écoulée par la pression.

Il paraîtrait tout d'abord que la théorie par laquelle on explique l'action conservatrice du sel marin, fût suffisante pour expliquer l'action conservatrice de l'acétate d'alumine. Ce sel est devenu entre les mains de M. Gannal un des moyens les plus heureux pour conserver les cadavres. Ce savant injecte par la carotide gauche 5 à 6 litres d'une dissolution d'acétate d'alumine à 18° de l'aréomètre de Baumé. Le sujet ainsi préparé se conserve pendant cinq à six mois; il peut même se sécher et se momifier complétement s'il est abandonné à l'air sec. On remplace avantageusement l'acétate d'alumine par le sulfate, sel moins dispendieux, et qui, employé à la dose de 1 kilogramme pour 4 litres d'eau, garantit la conservation d'un cadavre pendant deux mois. Pour la conservation des préparations anatomiques ou des objets d'histoire naturelle, M. Gannal recommande l'emploi d'une dissolution de sulfate d'alumine marquant 6°, c'est-à-dire renfermant 1 kilogramme de ce sel sur 6 litres d'eau.

Quant à l'embaumement proprement dit, les procédés de M. Gannal reposent également sur l'emploi des sels d'alumine; mais les détails de cette opération sont demeurés la propriété de l'auteur.

Si l'action conservatrice du sulfate d'alumine pouvait s'expliquer de la même manière que celle du sel marin, pourquoi ne remplacerait-on pas le premier de ces deux sels par le second? Cependant on sait que Halles échoua dans une pareille tentative. Il faut donc conclure que les sels d'alumine, tout en entravant la faculté corruptrice de l'eau, exercent une action spéciale analogue à celle des antiseptiques.

M. Sucquet a fait éprouver au procédé de M. Gannal une modification fort importante. Il remplace le sulfate d'alumine par le *sulfite de soude*, et plonge les pièces dans une dissolution de chlorure de zinc : de cette manière, non-seulement les chairs se

conservent, mais elles ne perdent ni leur volume, ni leur souplesse, ni leur élasticité, qualités précieuses pour la préparation des pièces anatomiques. Ce qui est digne de remarque dans l'emploi du sulfite de soude, c'est qu'il suffit de l'injecter dans les vaisseaux sanguins pour corriger les effets d'une putréfaction déjà avancée, et pour maintenir les cadavres en bon état pendant quelques semaines. En renouvelant l'injection, on peut prolonger la préservation.

M. Robin, bien avant M. Sucquet, avait signalé les propriétés conservatrices de l'*hyposulfite de zinc;* mais je ne sache pas que son procédé soit entré dans le domaine de l'application.

Tous ces sels agissent d'une manière complexe : ils entravent à la fois l'action de l'eau et celle de l'air. On sait qu'ils sont avides d'oxygène.

M. Falcony, de son côté, donne la préférence au sulfate de zinc, dont les facultés conservatrices avaient déjà été signalées par M. Guérenger. Ce sel est peu coûteux, et son emploi n'implique aucun inconvénient.

M. Falcony conserve les corps entiers, en injectant par une des artères 4 à 5 litres de dissolution. Les corps ainsi injectés, gardent leur souplesse pendant quarante jours; ensuite ils commencent à sécher, conservent leur couleur naturelle, et ne perdent de leur volume primitif que dans les parties vides et non charnues.

Les parties déjà injectées de sulfate de zinc, peuvent, au bout de quelques jours, être encore injectées de matières solides rouges ou noires, comme on en a l'habitude pour effectuer la préparation des vaisseaux. La composition colorée pénètre dans les vaisseaux capillaires aussi bien et même mieux que si l'on n'avait pas injecté préalablement, ou que si l'on eût soumis les parties à un bain chaud.

M. Falcony agit aussi par simple immersion. Les parties les plus difficiles à garder intactes, telles que le cerveau, les intestins, etc., etc., se conservent très-bien dans la dissolution de sulfate de zinc, sans perdre leurs caractères; et, chose à noter, elles n'éprouvent point le rétrécissement observé lorsqu'on emploie de l'alcool. Les instruments en acier qui servent à la dissection des pièces injectées, n'éprouvent non plus aucune altération.

Le cabinet anatomique de Gênes possède plusieurs objets conservés par cette méthode.

Une dissolution concentrée de sucre peut aussi servir comme agent de conservation; c'est ainsi que l'on confit, pour les conser-

ver, les fruits, les racines et un grand nombre de substances végétales.

L'alcool est employé à son tour pour conserver les pièces anatomiques et les fruits. Ce procédé réunit à la simplicité le grand avantage de ne pas altérer d'une manière notable les formes des objets, et de permettre de les observer à travers le liquide qui les baigne. Malheureusement, ce moyen, parfait d'ailleurs, ne peut avoir qu'un usage très-restreint à cause de la saveur qu'il communique aux substances alimentaires.

Une basse température s'oppose, comme nous l'avons déjà dit, au développement de la fermentation : ainsi, pendant l'été, on conserve facilement dans des glacières la viande de boucherie et le poisson. On sait que Pallas découvrit dans le nord de la Sibérie, renfermés dans les glaces éternelles, des restes d'animaux antédiluviens dont la chair n'avait subi aucune altération, et dont l'espèce n'existe plus aujourd'hui.

Quand on dit que les substances organiques se conservent hors du contact de l'air, on veut dire hors du contact de l'oxygène. Les procédés de Sweeny et d'Appert en sont une preuve.

Sweeny remplit un vase avec de l'eau privée d'air par l'ébullition, y jette de la limaille de fer, et y introduit la viande à conserver; ensuite il verse, par-dessus, de l'huile de manière à en former à la surface une couche de 1 à 2 centimètres. Cette couche s'oppose presque entièrement à la dissolution de l'air dans l'eau, et la faible quantité d'oxygène qui pourrait s'y dissoudre est absorbée par la limaille de fer. La viande se conserve ainsi pendant plusieurs mois, sans altération.

Appert introduit les mets tout préparés dans une boîte en fer-blanc de grandeur convenable, soude le couvercle qui porte une petite ouverture par laquelle il achève de remplir entièrement la boîte avec la sauce; enfin il soude une petite pièce de fer-blanc sur cette ouverture. Il plonge les boîtes ainsi préparées dans un bain d'eau bouillante, et les y laisse une demi-heure ou une heure, suivant leur volume. Tout l'oxygène qui se trouve dans la boîte, passe, sous l'influence de la chaleur, à l'état d'acide carbonique. C'est évidemment à ce phénomène qu'il faut attribuer les bons effets de ce procédé. La plus faible trace d'oxygène causerait une altération qui, pour être limitée, n'en serait pas moins réelle.

Les objets d'un petit volume, comme les haricots, les petits pois, etc., etc., sont conservés dans des bouteilles en verre que l'on ferme avec de bons bouchons et qu'on place ensuite dans un bain d'eau salée ou de vapeur chauffée un peu au-dessus de + 100°.

Le procédé d'Appert, qui a rendu et qui rend encore de si grands services, ne s'applique cependant pas à toutes les matières alimentaires. Le lait et les fruits mous n'ont jamais été bien conservés par ce moyen.

Les viandes préparées par le procédé d'Appert sont encore bonnes après quinze à vingt années de préparation. Cependant les marins qui ont eu l'occasion d'en faire un long usage s'accordent à déclarer que l'emploi continu de ce genre d'aliments leur devient désagréable. Ils trouvent qu'une certaine saveur officinale propre à ce genre de mets finit à la longue par exciter une véritable répugnance.

Il paraît que les animaux abattus vers le milieu de la nuit fournissent des viandes qui se conservent mieux que celles des animaux abattus dans le jour. Cette circonstance est très-singulière, car, dit M. Dumas, elle prouve que les viandes qui s'altèrent le moins vite sont celles qui proviennent d'un animal dont la respiration était, au moment de la mort, à son minimum d'action et à la température la plus basse. On sait qu'un animal abattu après une longue course se conserve très-mal, ce qui prouve qu'une respiration surexcitée et une température élevée sont des conditions défavorables à la conservation.

Il résulte de ce rapprochement que les viandes imprégnées d'air et d'un sang très-oxygéné sont peu propres à la conservation : d'où on pourrait conclure que le procédé d'insufflation, au moyen duquel les bouchers séparent presque toujours la peau de la chair, offre des inconvénients puisqu'il tend à porter dans tous les tissus cet air qui détermine leur altération.

On rattache d'ordinaire la conservation des œufs, par le lait de chaux, au procédé par soustraction d'air. On sait que l'on peut conserver des œufs en les plongeant dans un mélange de dix parties d'eau et d'une partie de chaux[1]. On croit que cette base agit en donnant naissance à un dépôt de carbonate de chaux, qui, en rendant imperméable à l'air la coque par elle-même poreuse, préserve la matière animale du contact de l'oxygène. Mais s'il en était ainsi, pourquoi les œufs d'autruche ne se conserveraient-ils pas par le même moyen? Il faut admettre que, dans le premier cas, la texture moins compacte de la coquille permet à la chaux d'arriver au contact des membranes avec lesquelles elle forme des composés à la fois imperméables et imputrescibles ; dans le second

1. Les Chinois conservent les œufs en les abandonnant dans de l'eau tenant en dissolution $\frac{1}{10}$ de sel marin. Dès que la densité des œufs est devenue plus grande que celle de la dissolution, et que par conséquent ils tombent au fond, l'expérience est terminée.

cas, la forte épaisseur de la coquille empêcherait cette action de s'accomplir.

La chaux appartient donc à cette classe des corps dont la faculté conservatrice est par sa nature complexe.

Suivant M. Chambord, si l'on expose à l'étuve, sur des plaques de faïence, de porcelaine ou de verre, une couche d'œufs (jaune et blanc) de deux millimètres d'épaisseur, on obtient, après vingt-quatre heures, une masse que l'on peut pulvériser et qu'on conserve longtemps, si on la fait sécher encore pendant vingt-quatre heures. Chaque kilogramme de poudre d'œuf, délayé dans deux kilogrammes d'eau froide, équivaut à 100 œufs, pour tous les usages de la cuisine ou de la pâtisserie. Lorsqu'on veut conserver le jaune d'œuf séparément, il est nécessaire de remplacer le blanc par du sucre, dans la proportion de 125 grammes de ce dernier pour huit jaunes.

Dans certaines localités, le sol, en raison de sa porosité, de sa température et peut-être même de sa constitution chimique, jouit de la propriété de dessécher et de conserver à l'abri de toute corruption les cadavres qu'on y dépose. Les grottes calcaires présentent surtout ce phénomène.

Auprès de Maëstricht est la montagne de Saint-Pierre, d'où l'on tire depuis plus de quinze siècles une pierre calcaire tendre et qui est traversée par un si grand nombre de galeries qu'elle offre un labyrinthe inextricable d'environ 24 kilomètres de circonférence. En 1831, des Anglais, en la visitant, trouvèrent dans une galerie un cadavre que l'air sec et probablement l'absence de toute espèce d'insectes avaient parfaitement conservé.

Les charniers des Cordeliers et des Jacobins de Toulouse, l'église souterraine de Saint-Michon, à Dublin, possèdent la propriété de momifier les cadavres.

Arrivons aux substances appelées antiseptiques, qui agissent en se combinant avec la matière animale pour former des composés plus stables.

Parmi ces substances, on doit placer en première ligne la *créosote* (voir *leçon* XXVIIe, p. 207), dont la présence dans la fumée, ainsi que dans l'acide pyroligneux, est probablement la cause qui rend si remarquable l'emploi de ces deux agents comme moyen de conservation.

La viande est d'abord frottée avec du sel, souvent aussi avec un peu de salpêtre, puis elle est enfumée dans une hutte destinée à cet usage. La règle à suivre en fumant les viandes est de ne produire que peu de fumée à la fois, et par suite d'augmenter beaucoup la durée de l'opération. Lorsqu'on produit trop de fu-

mée, il est impossible d'obtenir un bon résultat : l'extérieur est trop fumé avant que l'intérieur le soit sensiblement. A la fin de l'opération seulement, on produit pendant un temps très-court beaucoup de fumée, afin surtout de préserver la surface constamment exposée au contact de l'air.

La viande immergée pendant quelque temps dans l'acide pyroligneux, puis séchée à l'air libre, se conserve tout aussi bien, mais elle acquiert un goût désagréable.

Un des antiseptiques les plus connus depuis longtemps[1], quoique bientôt délaissé, est le *sublimé corrosif* (bichlorure de mercure). Il est inutile de vous faire remarquer qu'il ne peut pas servir à la conservation des matières alimentaires : ses propriétés éminemment toxiques s'y opposent. J'ajouterai qu'il ne peut pas servir non plus à la conservation des pièces anatomiques, parce qu'il serait un obstacle à leur dissection ultérieure. Mais lorsqu'il s'agit de garantir simplement un cadavre contre les atteintes de la putréfaction, le sublimé corrosif peut rendre d'excellents services : aussi l'a-t-on employé avec succès dans l'embaumement des cadavres, soit en l'injectant dans le système vasculaire, soit en plongeant le sujet tout entier dans une dissolution alcoolique de sublimé, en ayant soin de réintégrer le sel à mesure qu'il est absorbé. Il convient, d'ailleurs, d'enlever les viscères et de pratiquer, en outre, de larges incisions pour faciliter l'absorption du sel mercuriel, dont la dose peut être portée journellement de 500 grammes à 1 kilogramme. Au bout de trois semaines à un mois, on retire le corps, qui ne tarde pas à sécher sans perdre sa couleur naturelle.

L'abbé Baldaconi, préparateur des musées d'histoire naturelle de Vienne, a substitué au sublimé corrosif une dissolution de *sel alembroth* (composé de bichlorure de mercure et de chlorhydrate d'ammoniaque). En quelques jours, les objets acquièrent la dureté de la pierre sans perdre ni leur couleur, ni leur forme. Le musée impérial de Vienne possède un assez grand nombre de pièces traitées par cette méthode, parmi lesquelles on remarque des animaux à corps mou et gélatineux.

D'autres substances peuvent remplacer le sublimé corrosif : telles sont le persulfate de fer, le bichlorure d'étain, l'acide arsénieux, le bichromate de potasse, l'acide chromique ; mais leur emploi a été restreint par les découvertes récentes de la

1. Bien que Chaussier soit le premier qui ait proposé l'emploi du sublimé corrosif pour conserver les cadavres, il n'en est pas moins vrai que depuis des siècles, les capucins des environs de Palerme s'en servent pour rendre imputrescibles les cadavres qu'on confie à leur garde.

chimie et n'a jamais pris autant d'extension que le sublimé corrosif.

Il ne faut pas confondre les antiseptiques dont nous venons de parler avec les matières embaumantes employées dans l'antiquité et qui consistaient en poudres odorantes, résines ou baumes. En général, ces matières avaient peu d'efficacité, et si elles résistaient elles-mêmes à la putréfaction, il n'en était ordinairement pas ainsi de la substance qu'elles devaient préserver.

Les procédés des Égyptiens forment une classe à part. Les *momies égyptiennes* attestent que l'art des embaumements était parvenu chez ce peuple à un grand degré de perfection. Nous connaissons aujourd'hui leur procédé, grâce à Guillaume Rouelle.

La méthode la moins dispendieuse pratiquée par les Égyptiens consistait à injecter dans les intestins une liqueur caustique qui les dissolvait, et à tenir le corps plongé pendant soixante-dix jours dans une solution saturée de *natron* (carbonate de soude impur); on vidait ensuite le cadavre, on le lavait et on le faisait sécher. Souvent, après cette dessiccation, on plongeait le corps dans du *pissasphalte* fondu (poix ou goudron minéral), qui en pénétrait toutes les parties et les rendait noires, pesantes et d'une odeur peu agréable.

Pour les corps des personnes riches, on prenait plus de précautions encore. Après les avoir vidés et lavés avec du vin de palmier, on y introduisait des poudres aromatiques, de l'asphalte, et on les recouvrait de natron; au bout de soixante-dix jours, on les lavait, on les séchait, puis on les enveloppait de bandelettes de toile de lin imprégnée d'une résine appelée *commi;* le tout était recouvert d'un enduit peint, chargé d'hiéroglyphes, et enfin renfermé dans plusieurs étuis en bois de forme humaine.

Je terminerai ce que je m'étais proposé de vous dire sur la putréfaction et sur les moyens de la prévenir en vous entretenant des résultats auxquels est parvenu M. Robin en étudiant ce même sujet à un point de vue général.

Ce savant a signalé une relation entre les causes toxiques et les causes préservatrices. Les poisons, aussi bien que les antiseptiques, empêchent ou entravent l'action de l'oxygène humide sur les êtres organisés. La même substance qui est un poison pour un animal vivant devient un principe préservateur pour ce même animal mort.

Après avoir posé ce principe, M. Robin a découvert que les composés volatils artificiels formés, soit uniquement, soit essentiellement, de carbone et d'hydrogène, sont autant d'antiseptiques.

Dans cette catégorie, se placent l'éther sulfurique, le chloroforme, le naphte, l'huile de houille brute ou rectifiée, l'huile de schiste, l'éther acétique, la benzine, la naphtaline, l'huile d'esprit de bois, l'essence de caoutchouc, l'huile de pommes de terre, l'essence d'amandes amères, l'éther iodhydrique.

Il paraît que les vapeurs de ces mêmes substances jouissent également des propriétés antiputrides énergiques. Des morceaux de chair placés dans des vases clos, au fond desquels se trouve une éponge imbibée de substance conservatrice, retiennent le sang qu'ils contenaient dans l'état frais, et ne décèlent aucune trace de putréfaction.

Conduit par l'analogie, M. Robin a découvert un second ordre de substances qui possèdent à un haut degré la propriété antiputride. Ce sont les composés formés uniquement ou essentiellement de carbone et d'un métalloïde autre que l'hydrogène. Il a constaté que le sulfure, le protochlorure et l'azoture de carbone, la liqueur des Hollandais, et l'acide cyanhydrique sont de puissants conservateurs des matières organiques. Les vapeurs de ces composés, dégagées à la température ordinaire dans des vases clos, conservent indéfiniment les substances animales qu'on renferme dans ces vases : à plus forte raison, cet effet se produit-il lorsqu'on plonge les matières animales dans les composés liquides eux-mêmes.

Mais il ne suffit pas, dit M. Robin, qu'une substance s'oppose complétement à la putréfaction, qu'elle garde la forme, le volume et la consistance des objets ; il faut encore qu'elle conserve autant que possible leur couleur. Sous ce rapport, le chloroforme, le protochlorure de carbone et l'huile de houille rectifiée, sont bien supérieurs aux substances mises en usage jusqu'à présent, mais ils sont loin d'égaler l'acide cyanhydrique. Dès l'instant où la vapeur que dégage cet acide à la température ordinaire, sature l'air confiné, tout pouvoir d'altération est paralysé ; la matière animale est fixée à l'état où la vapeur l'a trouvée ; il n'y a plus d'altération, ni dans la couleur, ni dans aucune des propriétés physiques.

Néanmoins, sous les rapports réunis de la modicité du prix, de l'intensité du pouvoir antiputride, de la rapidité de l'opération et de la conservation des propriétés physiques, M. Robin n'a trouvé aucune substance qui présente au même degré les avantages de l'huile de houille.

La vapeur qui s'exhale d'une éponge imbibée d'huile de houille, conserve avec leur forme, leur volume, leur flexibilité, et une belle couleur d'un rouge brun, des morceaux de chair disposés dans un

vase bien bouché : aucun liquide ne s'en écoule, et l'on peut à volonté les retirer du vase et les disséquer.

Les matières animales traitées de la sorte, sont désormais à l'abri de toute putréfaction dans l'air. Retirées du liquide ou de la vapeur, et abandonnées à l'air libre, elles deviennent dures comme du bois ; elles conservent au contraire leur volume et leur consistance si on les renferme dans des vases bouchés, où l'évaporation de l'eau ne puisse pas avoir lieu. L'huile de houille rectifiée présente, sur l'huile brute, l'avantage de moins altérer la couleur, et de conserver aux chairs une apparence de fraîcheur remarquable.

M. Robin pense que l'on pourrait appliquer avec avantage l'huile de houille brute ou rectifiée à l'embaumement des corps et à la conservation des cadavres pour les dissections, à la conservation des pièces anatomiques, à la destruction des insectes qui attaquent les collections d'histoire naturelle, à la conservation des bois et de toutes les graines.

Le même observateur, en partant toujours du même principe, à trouvé que le chlorure de barium et le café sont deux agents énergiques de conservation. Le premier maintient liquides, le sang, le lait, les dissolutions albumineuses, et préserve de la putréfaction la chair musculaire : le second semblerait rendre la viande imputrescible, pendant un laps de temps assez considérable. De la chair immergée depuis un an dans du café non sucré, mais un peu fort, préalablement refroidi, se conserve sans altération appréciable, prend l'aspect de la viande cuite, et ne répand aucune odeur : en attendant le café se décolore, mais garde une odeur aromatique très-agréable.

Si nous jetons un coup d'œil général sur tous les moyens préservateurs dont nous venons de parler, nous verrons que presque tous ont pour caractère spécial de paralyser l'action de l'oxygène ou celle de l'eau ; si, d'un autre côté, nous nous souvenons que, sans l'intervention d'un de ces deux agents, les ferments sont frappés d'impuissance, et qu'ils ne peuvent même pas se former, nous trouverons que les faits s'accordent avec les principes que nous avons posés.

Nous avons dit, en commençant, que le retour de la matière organique à la nature minérale s'accomplit principalement par deux voies simultanées : l'oxydation et la fermentation. Nous avons appris que, lorsqu'il n'y a ni oxygène ni ferments, la conservation de la matière soustraite à la vie est assurée. Quand, au contraire, ces deux agents peuvent exercer librement leur pouvoir désorganisateur, la matière passe de métamorphose en méta-

morphose à la forme minérale. Le carbone, l'hydrogène et l'azote, se groupent entre eux de la manière la plus simple, en donnant naissance à des corps binaires, tels que l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque. Ces trois produits ultimes de la putréfaction seront ensuite saisis et élaborés par les plantes, rentreront de nouveau sous les lois de la vie, redeviendront plus tard des êtres animés pour retourner encore à leur essence primitive.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES

DE LA SECONDE PARTIE.

FIN DE LA TABLE DE LA SECONDE PARTIE.

TABLE GÉNÉRALE

ANALYTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LES DEUX PARTIES.

D.

G.

H.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q

R

S

U

V

FIN DE LA TABLE ANALYTIQUE.

TABLE GÉNÉRALE DES ERRATA.

PREMIER VOLUME.

Pag.	ligne		lisez
11,	11.	Cadmium... 494,77........	Cadmium.. 696,77.
37	25-26.	Loin de la favoriser.......	Loin de favoriser.
43	22.	Ormerez..................	Fermerez.
44	36.	Et de deux volumes.......	D'un demi-volume.
74	31.	Nabitent................	Habitent.
84	12.	Bien de êtres.............	Bien des êtres.
136	7.	$\frac{1}{2}$ mesure................	1 mesure.
157	25.	à + 163°.	à + 63°.
162	23.	Il est....................	Et il est.
162	23.	Et son histoire...........	Son histoire.
176	25.	$SO^5 H^2$, si nul............	$SO^5 H^2$. Si nul.
176	27.	Chimique, Il faut.........	Chimique, il faut.
185	8.	A l'état isolé.............	A l'état pur.
186	19-20.	Tels que le potassium, le sodium.................	Tels que ceux de potassium, de sodium.
194	5.	(*Note.*, Formiate de méthylène...	Acétate de méthylène.
217	18.	Une cornue un mélange...	Une cornue en fer un mélange.
252	»».	(*Note.*) M Person.........	M. Persoz.
259	26.	Par un demi-volume......	Par un volume.
260	36.	Carbone... 96,30..........	Cyanogène... 96,30.
321	38.	Acides basiques..........	Sels basiques.
327	36.	Lui; parce qu'elle.........	Celui-ci, parce qu'elle.
399	10.	Le travail d'opération.....	Le travail d'évaporation.
413	19-20.	Cristallisé en prismes......	Il cristallise en prismes.
414	7.	Sulfate de potasse........	Bisulfate de potasse.
416	21.	De carbonate de chaux ou de soude..............	De carbonate de chaux ou de chaux.
416	26-27.	La fabrication du sulfate de soude.................	La fabrication du carbonate de soude.
419	38.	La réaction..............	La saturation.
447	5.	Est triatomaque..........	Est triatomique.
473	2-3.	Qu'un gramme d'hypochlorite de chaux employée..	Qu'un décigramme d'hypochlorite de chaux employé.
481	7.	Du carbonate de magnésie.	Du sulfate de magnésie.
580	16-17.	De son oxygène passé......	De son oxygène, et passe.
614	9.	Est quatre fois...........	Est cinq fois.
614	16.	Il sature quatre...........	Il sature cinq.
711	6.	$[(Au^2 Sn O^2), O,$.........	$[(Au^2 O, Sn O^2),$.

SECOND VOLUME.

20	20.	$\frac{1076}{0541} = 16{,}20$.............	$\frac{1076}{0541} = 19{,}88$.
21	9.	$\frac{7\ 12}{12\ 50} = 0{,}5716$...........	$\frac{7\ 12}{12\ 50} = 0{,}5695$.
48	29.	Une vive rotation.........	Par une vive rotation.
71	30.	La mie contientient.......	La mie contient.
73	15.	Formait une.............	Formaient une.
100	22.	Les acides...............	Les autres acides.
115.	29.	$\left.\begin{matrix}C^2 H^3 O\\ H\\ H\end{matrix}\right\} =$ acétamide...	$\left.\begin{matrix}C^2 H^3 O\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N =$ acétamide.
145	5.	$C^{64} H^{64} O^4 = 2 HO =$	$C^{64} H^{64} O^4 + 2 HO =$.
145	6.	$C^{66} H^{66} O^4 = 2 HO$........	$C^{66} H^{66} O^4 + 2 HO =$.
145	7.	$C^{68} H^{68} O^4 + 2 HO$........	$C^{68} H^{68} O^4 + 2 HO =$.
149	5.	$= C^{108} H^{108} O^7$...........	$= C^{108} H^{108} O^4$.
161	7.	Déborbe..................	Déborde.
192	20.	$= C^{12} H^{10} O^5$............	$= C^{17} H^{10} O^{10}$.
255	23.	Des vernis[1]...............	Des vernis[2].
269	12.	Cartane..................	Cartame.
292	5.	Lorsqu'elles..............	Que lorsqu'elles.
333	36.	Se volatisent.............	Se volatilisent.
375	33.	Trace de ces acides.......	Trace de ses acides.
440	10.	De l'ichthocolle..........	De l'ichthyocolle.
443	13.	Tnyan de plume..........	Tuyau de plume.

FIN

PARIS. — IMPRIMERIE J. CLAYE ET Cᵉ, RUE SAINT-BENOIT, 7.